

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Contribución al estudio de los equilibrios de fijación de
varios iones bivalentes y monovalentes sobre fosfato de
circonio en medios hidroorgánicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

María Pilar Millán Núñez-Cortés

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

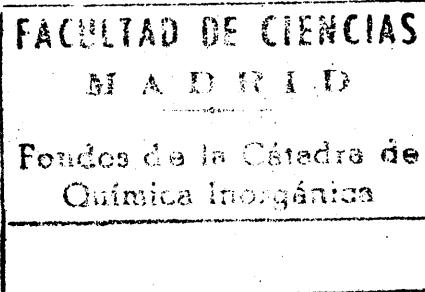
T1

543

NIL



"CONTRIBUCION AL ESTUDIO DE LOS EQUILIBRIOS
DE FIJACION DE VARIOS IONES BIVALENTES Y -
MONOVALENTES SOBRE FOSFATO DE CIRCONIO EN
MEDIOS HIDROORGANICOS"



Memoria

que

para optar al Grado de DOCTOR en Ciencias Químicas

presenta

Ma Pilar MILLAN NÚÑEZ-CORTES

b 16823278
L 36313786

Madrid, 1978

A mi madre

El trabajo experimental resumido en la presente memoria ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid en el período de tiempo comprendido de Enero de --- 1974 a Junio de 1978.

Ha sido dirigido en su totalidad -- por el Dr.D. Pedro SANCHEZ BATANERO, Profesor Agregado - del Departamento, en quien encontré, en todo momento, el estímulo y consejos oportunos para llevarlo a buen término y al que deseo expresar mi más profundo agradecimiento.

Asímismo, debo agradecer la colaboración de todos aquéllos que directa o indirectamente ha - yan contribuido a la realización de esta memoria.

INDICE

I.- INTRODUCCION

pág.

I.1)- Historia de los cambiadores inorgánicos de ión. Antecedentes bibliográficos	3
I.2)- Empleo de disolventes no acuosos en equilibrios de intercambio iónico. Revisión bibliográfica	39
I.3)- Finalidad del empleo de sustancias inorgánicas en equilibrios de intercambio iónico	63
I.4)- Objeto del presente trabajo	69
I.5)- Estado actual de las investigaciones sobre el empleo de PZr en intercambio iónico. Utilización de disolventes no acuosos	75

II.- PARTE TEORICA

II.1)- Nociones fundamentales sobre el fenómeno de intercambio iónico. Parámetros más utilizados	91
II.2)- Influencia de la constante dieléctrica en los equilibrios de intercambio iónico	121
II.3)- Nociones fundamentales sobre cromatografía de intercambio iónico	135

III.- PARTE EXPERIMENTAL

III.1)- Método experimental seguido

III.1.1.- Reactivos y aparatos <u>utili</u>	
zados	163
III.1.2.- Técnicas experimentales <u>se</u>	
guidas	165
III.1.3.- Cálculo de los coeficientes	
de reparto	167

III.2)- Obtención y estudio experimental del -
fosfato de circonio

III.2.1.- Preparación del cambiador	173
III.2.2.- Estudio termogravimétrico	177
III.2.3.- Estudio mediante difrac - ción de rayos X	180
III.2.4.- Estudio mediante espectro- fotometría infrarroja	182
III.2.5.- Estudio analítico de la <u>re</u> lación P/Zr mediante méto- dos clásicos	184
III.2.6.- Discusión de los resultados ...	187

III.3)- Estudio experimental de las propieda -
des generales del PZr como cambiador -
iónico.

III.3.1.- Valoración alcalimétrica - de los grupos funcionales ácidos del $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$	191
III.3.2.- Estudio experimental de - las curvas de saturación- en diversos medios. <u>Capaci</u> dad aparente de intercam- bio	196
III.3.3.- Estudio experimental de - las isotermas y leyes ge- nerales de intercambio	214
III.3.4.- Estudio experimental de - la cinética de intercam - bio sobre PZr de algunos- cationes bivalentes en <u>dis</u> tintos medios semiacuosos	250
III.3.5.- Discusión de los resultados ...	265
III.4)- <u>Estudio experimental de la variación-</u> <u>con el pH de los coeficientes de re -</u> <u>parto de algunos cationes bivalentes</u> <u>sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)$ Bio-Rad en diversas mez</u> <u>clas disolventes</u>	267
III.4.1.- Sistema agua-metanol	271

	pág.
III.4.2.- Sistema agua-etanol	278
III.4.3.- Sistema agua-propanol(1)	286
III.4.4.- Sistema agua-acetona	291
III.4.5.- Discusión de los resultados ...	294
 III.5)- <u>Estudio experimental de la variación-</u> <u>con el pH de los coeficientes de re -</u> <u>parto de algunos cationes bivalentes</u> <u>sobre $PZr(H^+)$, obtenido por precipita-</u> <u>ción homogénea, en diversas mezclas di</u> <u>solventes</u>	 297
III.5.1.- Sistema agua-metanol	300
III.5.2.- Sistema agua-etanol	308
III.5.3.- Sistema agua-propanol(1)	315
III.5.4.- Sistema agua-propanol(2)	322
III.5.5.- Sistema agua-acetona	329
III.5.6.- Discusión de los resultados ...	335
 III.6)- <u>Estudio de los coeficientes de reparto</u> <u>de algunos cationes bivalentes sobre -</u> <u>fosfato de circonio, en función de la -</u> <u>concentración de sal amónica, en diver-</u> <u>sas mezclas disolventes</u>	

III.6.1.- Coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) y Cd(II) sobre PZr(NH ₄ ⁺) Bio-Rad, en función de la concentración de NO ₃ NH ₄ en disolución, en diversas mezclas disolventes a pH tamponado	347
III.6.1.1.- Medio de reacción: disolvente acuoso	349
III.6.1.2.- Sistema agua-metanol	352
III.6.1.3.- Sistema agua-acetona	356
III.6.1.4.- Discusión de los resultados	360
III.6.2.- Coeficientes de reparto de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) sobre PZr(NH ₄ ⁺), obtenido por precipitación en disolución homogénea, en función de la concentración de NO ₃ NH ₄ , en mezclas formadas por agua-alcoholes y agua-acetona a pH tamponado	362
III.6.2.1.- Medio acuoso	364
III.6.2.2.- Sistema agua-metanol	366
III.6.2.3.- Sistema agua-etanol	373

III.6.2.4.- Sistema agua-propanol(1).	377
III.6.2.5.- Sistema agua-propanol(2).	382
III.6.2.6.- Sistema agua-acetona	386
III.6.2.7.- Estudio comparativo de la variación de los coefi -- cientes de reparto de los cationes estudiados, en fun ción de la concentración- de NO_3NH_4 , sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, a distintas proporciones- de disolvente orgánico ..	390
III.6.2.8.- Discusión de los resul- tados	399
III.6.3.- Coeficientes de reparto de los - cationes $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Ca}(\text{II})$, $\text{Sr}(\text{II})$ y $\text{Ba}(\text{II})$ sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, obtenido por precipitación en - disolución homogénea, en función de la concentración de INH_4 , en mezclas formadas por agua-alco- holes y agua-acetona, a pH tam- ponado	401
III.6.3.1.- Sistema agua-metanol	403
III.6.3.2.- Sistema agua-etanol	410
III.6.3.3.- Sistema agua-propanol(1).	417

III.6.3.4.- Sistema agua-propanol(2).	423
III.6.3.5.- Sistema agua-acetona	430
III.6.3.6.- Estudio comparativo de - los coeficientes de repar to de los cationes estu - diados, en función de la - concentración de INH_4 , so - bre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, a distintas proporciones de disolven - te orgánico	437
III.6.3.7.- Discusión de los resul - tados	445
III.7)- <u>Estudio experimental de la variación - con el pH de los coeficientes de repar - to de algunos cationes bivalentes sobre fosfato de circonio(NH_4^+), en medios se - miacuosos y en presencia de complejan - tes</u>	449
III.7.1.- Coeficientes de reparto de Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) , en función del pH, en presencia de - AEDT y en mezclas agua-alcoholes y agua-acetona	450

	pág.
III.7.1.1.- Sistema agua-metanol	456
III.7.1.2.- Sistema agua-etanol	460
III.7.1.3.- Sistema agua-propanol(1).	464
III.7.1.4.- Sistema agua-propanol(2).	467
III.7.1.5.- Sistema agua-acetona	469
III.7.1.6.- Estudio comparativo de los coeficientes de reparto - de los cationes Zn(II), - Cd(II), Ca(II) y Sr(II) so bre $PZr(NH_4^+)^{\pm}$, en función de la concentración de di solvente orgánico, a pH -- tamponados y en medios de AEDT	472
III.7.1.7.- Discusión de los resulta dos	477
III.8)- <u>Estudio experimental de la elución cro matográfica de diversos cationes biva - lentes en, columnas de fosfato de circo nio</u>	483
III.8.1.- Cálculo del número y altura equi valente de los platos teóricos - de las columnas de intercambio .	486

III.8.2.- Estudio experimental de la elu- ción cromatográfica de los ca- tiones Zn(II), Cd(II), Ca(II) y Ba(II) empleando columnas de - PZr(H ⁺) [±] y ClH como eluyente, variando su concentración y la constante dieléctrica del me- dio	489
III.8.2.1.- Elución cromatográfica de Zn(II)	491
III.8.2.2.- Elución cromatográfica de Cd(II)	495
III.8.2.3.- Elución cromatográfica de Ca(II)	499
III.8.2.4.- Elución cromatográfica de Ba(II)	503
III.8.3.- Estudio experimental de la elu- ción cromatográfica de Ca(II), Sr(II), Ba(II), Zn(II) y Cd(II) - en columna formada por PZr [±] , em- pleando mezclas de sales amóni- cas en medios hidroorgánicos co- mo eluyente	506

III.8.4.- Estudio de la elución y separación cromatográfica de los componentes de diversas mezclas binarias formadas por -- Zn(II), Cd(II), Ca(II) y Ba(II) en columna de $PZr(H^+)^{\pm}$, empleando diversos eluyentes a $pH \leq 1$	507
IV.- CONCLUSIONES	515
V.- BIBLIOGRAFIA	529

I.- INTRODUCCION

I.1 - Historia de los cambiadores inor-
gánicos de ion. Antecedentes biblioo
gráficos.

El intercambio iónico no es un descubrimiento reciente pues desde hace más de medio siglo se han empleado los cambiadores iónicos. La teoría del intercambio iónico, sin embargo, es más reciente y únicamente durante los últimos quince años se han desarrollado teorías a partir de las que se han podido elaborar unas bases sólidas y profundas.

Existe una antigua ley no universal que dice: "las sustancias no reaccionan salvo en estado líquido o en disolución". Una de las notables excepciones es el fenómeno de intercambio iónico en que un sólido reacciona con una solución. Los iones pueden intercambiarse y los electrolitos e incluso sólidos pueden hacerlo -- por tratamiento de la solución con un cambiador iónico sólido (1).

La reacción de intercambio es esa, pero el descubrimiento no es reciente. La naturaleza da muestras de fenómenos de intercambio desde muchos años antes que el hombre intentara copiarlos y darles aplicación. El intercambio se produce en sólidos inanimados, arenas, rocas y organismos vivos. En un principio tales fenómenos permanecieron ocultos a los químicos, geólogos y -- biólogos. Más tarde, al descibirse el intercambio en suc-

los, se pensó en un fenómeno excepcional, un "milagro", en que se supuso tomaban parte fenómenos distintos a los puramente naturales. Sin embargo, el desarrollo del estudio de los fenómenos de este tipo ha llevado a los químicos orgánicos a conseguir efectos aún más espectaculares con cambiadores sintéticos. Hasta hace poco se desconocía que el intercambio iónico en organismos vivos es indispensable para la mayoría de las funciones vitales y, únicamente en nuestros días se ha progresado en el conocimiento de este tipo de fenómenos.

Los historiadores no han escatimado esfuerzos para descubrir las referencias más antiguas sobre intercambio iónico y parece que la más antigua se encontró en la Biblia en que en el libro de Moisés se lee:

"...No pudieron beber las aguas de Marah, para ellos eran saladas...Y lloraron ante Jehovah, y Jehovah les mostró un árbol y él lo arrojó en el interior de las aguas, y las aguas se volvieron dulces".

Exodo 15:23-25

Así, Moisés consiguió agua para beber a partir de agua salobre, indudablemente mediante la técnica de intercambio iónico. Unos miles de años después Aristóteles (2) enunció que el agua del mar pierde parte de su contenido en sal cuando se filtra a través de ciertas arenas. Desde entonces se encontraron pocas referencias hasta que en 1850, Thompson (3) y Way (4), dos químicos ingleses, descubrieron el intercambio iónico básico (intercambio catiónico) en suelos. Las sustancias responsables de estos fenómenos fueron identificadas primera -

mente por Lemberg (5) y más tarde por Wiegner (6) como arcillas, zeolitas y ácidos húmicos. Estos descubrimientos contribuyen al empleo de tales sustancias en laboratorios para reblandecimiento de aguas y otras aplicaciones, así como a sintetizar productos de propiedades similares. El primer cambiador sintético industrial fue preparado en 1903 por Harm y Rümpler (7), dos químicos alemanes. Gauss (8), también alemán, y quizás el pionero del intercambio iónico, propuso un conjunto de aplicaciones ya en ese tiempo, como por ejemplo la recuperación de oro de las aguas del mar. Sin embargo, los cambiadores disponibles en aquellos momentos (permutitas) probaron su ineficacia para tan ambiciosos planes.

En 1935 se registró una espectacular evolución gracias al descubrimiento de los químicos ingleses Adams y Holmes que grabaron en discos las propiedades del intercambio iónico. Esto indujo a los investigadores a la síntesis de resinas orgánicas cambiadoras de ión -- que tenían propiedades mejores que cualquiera de los otros productos (9). Estas nuevas resinas fueron desarrolladas y mejoradas por los laboratorios de la I.G. Farbenindustrie en Alemania y posteriormente por los de E.E.U.U. e Inglaterra en la II Guerra Mundial. En la actualidad, todas las aplicaciones del intercambio iónico en la industria y -- otros laboratorios se basan en tales resinas, al mismo tiempo que la síntesis de resinas orgánicas hace posible variar las propiedades de los cambiadores de forma siste

mática. Una gran parte de nuestros conocimientos sobre el fenómeno se debe a este último hecho, pues el desarrollo de la química orgánica ha superado la función de la naturaleza que, en su caso, hace uso de sustancias inorgánicas.

En la actualidad el intercambio está firmemente implantado y es un suplemento extremadamente valioso para otras técnicas como filtración, destilación y adsorción. Por todo el mundo existen numerosos laboratorios realizando trabajos para la recuperación de metales de productos de desecho industriales, en la separación de tierras raras y en la descomposición de reacciones orgánicas de descontaminación de aguas en los sistemas colectores de los reactores nucleares. En el laboratorio, se emplean los cambiadores iónicos como ayuda en Química analítica y preparativa. Sin embargo, todavía la aplicación más importante de los cambiadores es la de purificación y desmineralización de aguas.

Durante los últimos 20-25 años los cambiadores inorgánicos han ocupado con firmeza su propia posición entre las sustancias cambiadoras. El rápido desarrollo de la energía atómica, la hidrometalurgia de tierras raras, la preparación de sustancias de elevada pureza, la purificación de aguas, etc., han impulsado a los químicos a encontrar nuevas síntesis de sustancias cambiadoras de granspecificidad y resistencia a los cambios de temperatura y campos de intensa radiación, además de po-

seer las propiedades más interesantes de los cambiadores orgánicos comerciales o inorgánicos naturales.

Se han descrito un gran número de - sustancias inorgánicas sintéticas con tales propiedades. Estas sustancias pueden dividirse en los siguientes grupos:

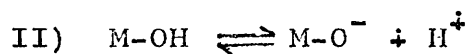
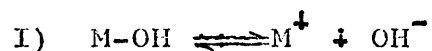
- 1 - Oxidos hidratados (hidróxidos)
- 2 - Sales ácidas de metales polivalentes
- 3 - Sales de heteropoliácidos
- 4 - Ferrocianuros insolubles
- 5 - Aluminosilicatos sintéticos
- 6 - Otras sustancias

Se han publicado un gran número de trabajos al respecto. El excelente libro de Amphlett (10) y las revistas de Churms (11) y Materova y col. (12) han cubierto este campo hasta 1964-5. Sin embargo durante los últimos 10 años se ha realizado un gran progreso en el - desarrollo y estudio de las propiedades básicas de estas sustancias. Encontramos razonable revisar los trabajos -- aparecidos sobre el tema en los últimos años. Los cambiadores sintéticos inorgánicos más estudiados han sido los hidróxidos y las sales ácidas de metales polivalentes.

1 - HIDROXIDOS

Desde hace muchos años se conocen las propiedades de adsorción de hidróxidos tales como - alúmina, sílice y óxido férrico y se ha establecido que -

este tipo de adsorción es probablemente un proceso de intercambio. En este sentido los hidróxidos son de particular interés debido a que la mayoría de ellos pueden funcionar como cambiadores aniónicos y catiónicos y, en determinadas condiciones, ambos procesos se dan a la vez. Estas sustancias suelen ser anfóteras y su disociación puede representarse esquemáticamente como sigue:



donde M representa el átomo central.

El equilibrio I) se favorece en condiciones ácidas, cuando la sustancia puede funcionar como cambiador aniónico, y el equilibrio II) en medio alcalino, cuando la sustancia funciona como cambiador catiónico. Cerca del punto isoeléctrico del óxido se pueden producir ambos equilibrios.

Un gran número de compuestos de este tipo ha sido estudiado en los últimos años (10,11,13), algunos más extensamente que otros, con particular atención en el conocimiento más profundo del mecanismo de adsorción así como su aplicación en el proceso químico de sustancias radiactivas y el proceso de desalinización de aguas. El progreso conseguido se expone a continuación:

En el grupo de hidróxidos de meta-

los bivalentes se incluyen los hidróxidos de Be^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} y sus mezclas con hidróxido férrico e hidróxido de aluminio.

El hidróxido de Be de composición $\text{BeO} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ actúa como cambiador catiónico y aniónico (14,15) con selectividad para cationes metálicos alcalinos siguiendo el orden decreciente de los radios iónicos de los iones no hidratados (15). El hidróxido de Mg tiene propiedades cambiadoras de anión (14). Sin embargo, se ha comprobado la adsorción del Zn^{2+} si bien es más coprecipitación con el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que intercambio iónico. El proceso de adsorción obedece a la ecuación de Langmuir y en el caso de gran cantidad de adsorbente se cumplen las isothermas (16). Se observaron fenómenos muy interesantes para mezclas de hidróxidos. Así, la mezcla de óxidos de Zn^{2+} y Al^{3+} fue empleada para la descontaminación de ^{35}S y ^{32}P de disoluciones residuales (17).

Todavía en la actualidad se estudian extensamente los hidróxidos de metales trivalentes, aunque sus propiedades de adsorción y separación son bien conocidas y han sido detalladas en multitud de publicaciones

Se estudiaron las propiedades de adsorción del hidróxido de hierro respecto a su punto isoelectrico que se encontró entre pH 7.1 y 7.2 (18). La adsorción del $\text{Fe}(\text{OH})_3$ disminuye con el aumento de la tempe

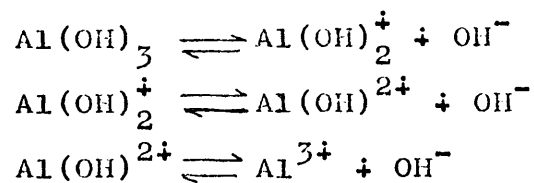
ratura de deshidratación (19) y se pierde por encima de 600°C. Los cationes más adsorbidos se separan mejor sobre el producto seco a 450°C, mientras que los menos fijados - requieren adsorbentes secos a 300°C o menor temperatura - (20). La mayor fijación de cationes se produce cuando la temperatura de secado es de 125°C y disminuye en el orden $H > Fe > Al > Pb > Ag > Cu > Zn > Cd > Mn > Ni(Co) > Ba$ (21).

Se estudió la adsorción de fosfatos (19,22,23), sulfatos (17) y cloruros (14) sobre el óxido de Fe a diferentes pH. Las isotermas de adsorción siguen más o menos la ley de adsorción de Freundlich pero no se obtuvo la clara evidencia de que se produjera el intercambio entre fosfato y OH^- (17,22). La capacidad de adsorción para el fosfato disminuye por calentamiento del adsorbente. Se estudió también la adsorción de VO_3^- , WO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$ y MoO_4^{2-} (24) insistiendo en el mecanismo de adsorción especialmente para el MoO_4^{2-} (25).

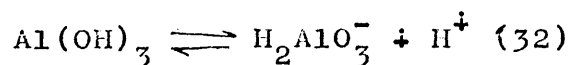
Se probó la adsorción de Cs, Na (26), K (12) y Ag (17).

El Fe_2O_3 se aplicó para la descontaminación de aguas residuales de ^{35}S , ^{32}P (17,26), $^{106}Ru^{3+}$, $^{106}Ru(NO)^{2+}$ (29), $^{131}I^-$ (28,30), ^{137}Cs , ^{22}Na (26), para aislamiento de Zn^{2+} en muestras rocosas (31) y para la separación de derivados ^{99}Mo - ^{99m}Tc y ^{132}Te - ^{132}I (18)

La disociación del hidróxido de alu
minio se produce en las siguientes etapas



La disociación ácida se produce de-
acuerdo con el equilibrio



Se determinó el efecto del pH sobre la capacidad y selectividad de intercambio del hidróxido de aluminio para cationes metálicos alcalinos y aniones monovalentes entre pH 4 y 11 (32,33,34). La capacidad de saturación para los aniones aumenta conforme disminuye el pH (32,35). El hidróxido mostró mayor afinidad por el Cl^- que por los NO_3^- (14,32) y se estableció una serie de afinidades según $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$ (36). Se demostró que la capacidad de saturación era la misma para Li^+ , Na^+ y K^+ mientras que la selectividad aumenta en el orden ($\text{Li} < \text{Na} < \text{K}$) en que de crecen los radios iónicos de los cationes hidratados. El hidróxido presenta mayor preferencia por Cs (32). Se estudió también la retención, en función del pH, de Ca, Sr, Ba - (33,34), Zn (37), Ni (38) y La^{3+} (34). Se comprobó que la adsorción de ClLi , Cl_2Ni y $(\text{NO}_3)_2\text{Cu}$ es particularmente irreversible (34).

En las aplicaciones del hidróxido de aluminio se incluyen las separaciones siguientes: Cl-Br-I (36), ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (39), ^{35}S y ^{32}P de aguas residuales y separaciones por cromatografía en capa fina (40).

En los últimos años se ha realizado un estudio sistemático de las propiedades cambiadoras de óxidos de iones tetraivalentes tales como SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , ThO_2 , ZrO_2 y MnO_2 . Normalmente se describen como óxidos o hidróxidos hidratados y se comportan como cambiadores catiónicos en soluciones alcalinas y cambiadores aniónicos en soluciones ácidas, dependiendo de la basicidad del átomo central y de la fuerza del enlace M-O frente al O-H del grupo hidroxilo. A continuación expondremos un resumen de este tipo de sustancias.

El empleo de gel de sílice como sustancia cambiadora ha sido estudiado extensamente durante muchos años (41,42). Estos geles son los compuestos más estudiados en comparación a otras sustancias cambiadoras.

Aunque no está totalmente establecido el mecanismo de adsorción iónica sobre gel de sílice, se puede decir que el producto actúa generalmente como cambiador catiónico débilmente ácido (43,44,45).

La superficie de la sustancia está recubierta por grupos OH-silenol, con una densidad de 4.6

a 8.0 grupos por 10 nm (46) ($\sim 7.8 \mu \text{ moles OH}^-/\text{m}^2$) (47) que son donadores de puentes de hidrógeno y pueden determinarse por valoración (48). La gel de sílice convencional es un aglomerado de esferoides con diámetros del orden de 10 nm, unidos por partículas $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$ (46).

Se produce una gran variedad en las propiedades de adsorción como consecuencia de los diferentes métodos de preparación de los adsorbentes. Las superficies específicas y porosidad, que están directamente ligadas a las actividades de adsorción, pueden variar profundamente (49,50). Realizando las medidas adecuadas se determinó que la carga superficial aumenta en el orden $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{N}^+ < \text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ (51).

Los cambios producidos en la gel de sílice por tratamiento térmico también han sido estudiados. La capacidad de adsorción aumenta gradualmente conforme se calienta el adsorbente entre 100 y 300°, pero sobre todo en el intervalo de temperatura de 300° a 1000° para el Rb^+ (52). Esto se explica por la conversión del compuesto original de $\equiv \text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH}^- \end{smallmatrix} \dots \text{H}_3\text{O}^+$ mediante calcinación por encima de 500°, probablemente a $\equiv \text{Si} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ y $-\text{Si}(\text{OH})_3$, que tienen mayores capacidades de adsorción (52).

El mecanismo de adsorción de los cationes no hidrolizantes sobre gel de sílice se interpreta principalmente en términos de intercambio iónico (53,54-

57) $m(\equiv \text{SiOH}) + \text{M}^{n+} \rightleftharpoons [(\equiv \text{SiO})_m \text{M}]^{m-n} + m\text{H}^+$ ($m=n$ para todos los sistemas estudiados) (54). Estas conclusiones no concuerdan, sin embargo, con los resultados de otros autores, donde se habla únicamente de intercambio iónico para metales alcalinos (58).

La afinidad del adsorbente aumenta, en general, de los elementos monovalentes a los trivalentes (45, 59). Para elementos de igual carga, la adsorción aumenta al disminuir el diámetro cristalográfico, por ej.: $\text{RbOH} < \text{KOH} < \text{NaOH} < \text{LiOH}$, $\text{Ba}^{2+} \sim \text{Sr}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Be}^{2+}$, $\text{In}^{3+} < \text{Ge}^{3+} < \text{Al}^{3+}$ (60, 59, 61). Se produce asimismo un aumento continuo en la adsorción de los iones trivalentes en el orden $\text{La} < \text{Ce} < \text{Nd} < \text{Gd} < \text{Tb} < \text{Y} < \text{Er} < \text{Tm} < \text{Yb} < \text{Lu} < \text{Sc}$, con la disminución de sus radios iónicos (62). Los resultados concuerdan con la idea de la posible contribución de los enlaces covalentes, así como de las fuerzas electrostáticas a la energía de adsorción del enlace Si-OH.

Dentro del grupo de cationes monovalentes se ha estudiado principalmente la adsorción de metales alcalinos (50, 52, 57, 58, 59, 61, 63, 64). Se ha estudiado también la adsorción de cationes sobre distintas preparaciones de gel de sílice (43, 57, 59, 65-67).

Se ha llevado a cabo el estudio de la adsorción de soluciones ácidas de cationes polivalentes como Pa, Zr, Nb, Ac, Th, U (45, 65, 68-70). Interesó de for-

ma especial la adsorción del Zr que depende en gran proporción de la acidez de la solución original y del tipo de anión (45,71). Aumenta en presencia de ácido fosfórico lo que se explica en términos de adsorción molecular de complejos de fosfato de circonio neutros (72).

Se ha estudiado también la adsorción de diferentes cationes sobre gel de sílice en medios orgánicos e hidroorgánicos. Así, ClLi , NO_3Li e INa , disueltos en acetona reaccionan de forma reversible con el adsorbente sin producirse intercambio iónico. La extensión de la reacción aumenta por la adición de pequeñas cantidades de agua (73). La mezcla de agua y disolventes orgánicos tiene los siguientes efectos importantes sobre la fijación: solvatación y formación de complejos, paso de las sales de los complejos del líquido a la SiO_2 y fijación selectiva según los disolventes. Se determinaron los coeficientes de reparto de Zr, Hf, Nb y Ta entre SiO_2 y ácido clorhídrico 1 a 10 M en presencia de 0 a 90 % de metanol, etanol, isopropanol, acetona y dioxano (74) la adsorción de Zr y Hf aumenta con el incremento en la concentración de componente orgánico.

Se han realizado muchos trabajos empleando gel de sílice para la separación de elementos -- aislados o grupos de elementos en diferentes combinaciones. Así, se han descrito las siguientes separaciones: Na-Rb-Cs-Fr (75,76), Tl-Bi (64), ClLi , NO_3Li , INa de acetona (73) Cs-Hf (77), Cu de aguas residuales (78), Cu-Cr (79), deter-

minación de Zn en Cu (54), Zn-Cu, Ag, Ni, Cd, Co, Fe, Mn, W (67), Al-Fe (54, 80), Fe, Al-Sr, Cu, Zn, Co, Ni, Mn (80), Eu-Zr-Hf (81), Ce de aguas residuales (82), Bi-Pd, Th (64), Zr-Nb (83), Zr, Nb-Sr, Ce, Ru, Al (84), Zr-K, Na, Ca, Mg, Zn, Mn, La, Al, Fe, Ti, Th, (85), Zr-Hf en macrocantidades (86), Zr-Cs, Sr, Eu (77), Zr, Hf-La, U^{6+} , Fe, Al (77) y otras muchas más.

El hidróxido de estaño se comporta como cambiador catiónico y aniónico (87, 88) siendo especialmente selectivo para metales bivalentes de transición y para iones uranilo. Resulta interesante el que la selectividad de la serie (87): $Cu > Zn > Co > Fe(II) > Ni > Mn$ sigue el orden de las constantes de equilibrio de las reacciones de hidrólisis $M^{2+} + H_2O \rightleftharpoons MOH^+ + H^+$. Los cationes metálicos alcalinos se fijan débilmente (89) mientras que los iones metálicos trivalentes tales como Al^{3+} y Cr^{3+} se fijan intensamente. Se han descrito series de selectividad para el intercambio de aniones en el orden: $PO_4^{3-} > C_2O_4^{2-} > SO_4^{2-} > Cr_2O_7^{2-} > Fe(CN)_6^{4-} > Cl^- > MnO_4^- > Br^- > I^-$ (88). El cambiador en forma amónica se emplea para la separación de metales alcalinos y alcalinotérreos (88). Como cambiador aniónico ha sido utilizado para la separación de $Cr_2O_7^{2-}$ y MnO_4^- (88).

El hidróxido de titanio se prepara mezclando soluciones de oxalato de titanio o Cl_4Ti con hidróxido sódico (90, 91). Los precipitados obtenidos se secan normalmente a temperatura ambiente (90) o a 400° (92)

Es insoluble tanto en ácidos como en álcalis (90) y es muy útil para separaciones en columna, pudiendo regenerarse fácilmente. Su capacidad de intercambio depende del pH, siendo de unos 2.0 meq/g para un pH ~ 12.5 para Ca y Sr y de 1.5 meq/g a pH 4 para Co, Ni y Cu (91). Se han determinado los coeficientes de reparto para Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} . Asimismo se han encontrado las series de afinidad para los iones metálicos alcalinos: $\text{Na} < \text{Rb} < \text{Cs}$, los iones metálicos de transición $\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$, que coincide con el orden de estabilidad de los respectivos complejos.

La elevada estabilidad química y resistencia a la radiación, así como sus propiedades físicas, permitieron la aplicación del hidróxido de titanio a la separación de Pu y ciertos productos de fisión (Ru, Zr, Nb) en medio CO_3Na_2 (93) o de soluciones altamente radiactivas (94). El hidróxido de titanio actúa también como coprecipitante de pequeñas cantidades de In^{3+} , SeO_2^{2-} , PO_4^{3-} y Cu^{2+} (95-98).

El hidróxido de torio se prepara normalmente mezclando nitrato de torio en solución con álcalis en distintas proporciones (90). Se obtienen productos amorfos o cristalinos que se comportan tanto como cambiador catiónico como aniónico.

Se han determinado los coeficientes

de reparto para Na^+ , Rb^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} y Cr^{3+} obteniéndose series de selectividad regulares para los cationes alcalinos metálicos ($\text{Cs} > \text{Rb} > \text{Na}$). Las series de selectividad para los cationes metálicos de transición ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Co}$) coinciden con el orden de estabilidad de los respectivos hidrox-complejos(91), pareciéndose en su comportamiento al de los hidróxidos de Sn y Ti (87,91).

Es interesante destacar que el ThO_2 calcinado adsorbe los fosfatos, debido, probablemente a la coprecipitación de fosfato de torio (98).

Se han preparado membranas inorgánicas de intercambio mezclando el hidróxido de torio con otros cambiadores inorgánicos. Tales membranas ($\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$) son estables a altas temperaturas, no se ven afectadas por la corrosión y agentes oxidantes y pueden emplearse para la desmineralización de agua salina (99). De forma análoga se ha propuesto el empleo de sistemas combinados de membranas de intercambio aniónico y catiónico consistentes en mezclas de ThO_2 y fosfato de Zr (100,101) o membranas formadas por mezclas de ThO_2 con otros hidróxidos y fosfato de Zr (102).

El hidróxido de circonio se prepara habitualmente mezclando sales de Zr disueltas, con álcalis, obteniéndose un producto amorfo que se puede comportar como cambiador catiónico y aniónico (103,104).

Se ha llevado a cabo el estudio de la serie de afinidades para los iones $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ (105) en contradicción con otros trabajos publicados (10). Las constantes de equilibrio para el intercambio de aniones muestran una ligera mayor selectividad hacia cloruro que hacia nitrato (106), que se atribuye a un efecto de entropía

El hidróxido de circonio es muy selectivo para los iones fosfato, incluso a elevadas temperaturas y presiones (107). Recientemente se ha empleado este producto en la desalinización de agua por hiperfiltración. Se han descrito además otras separaciones cuantitativas de I^- , Br^- y Cl^- (108) así como series de separación, empleando coprecipitación, de Pu (109), Sc, Ti, V (110), Mo, W (111), Zn (112), In^{3+} (96) y SeO_2^{2-} (97).

Mezclándolo con hidróxido de aluminio es útil para la determinación de trazas de V en matrices de Al mediante análisis por activación neutrónica (113).

El hidróxido de manganeso (IV) se prepara mezclando soluciones de MnO_4K y SO_4Mn a 90° (114) o mediante electrodeposición de $\text{SO}_4\text{Mn} \sim$ a 100° (115). Dependiendo del método de preparación y la temperatura de secado se obtienen diferentes productos.

Es más selectivo para los metales-

alcalinotérreos que para los alcalinos (116). La pirolusita y el γ - MnO_2 presentan gran capacidad de adsorción para NH_4^+ y Zn^{2+} (117). El mecanismo de adsorción del hidróxido de Mn parece que es bastante complicado.

Se han descrito diversas series de separación sobre el producto (118). Por ej.: Retención de Cr (45) y separación de Co^{60} - Fe^{59} mediante análisis por activación neutrónica de aleaciones Fe-Cr (114); separación de ^{140}Ba y ^{140}La de Ce, Zr, Nb (114); separación mutua de Na, K y Cs (119); separación de Tc de Mo para obtener $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de alta pureza (120); separación de Ra de aguas residuales (121), etc.

Entre los hidróxidos de metales penta y hexavalentes se han descrito como cambiadores los de Sb, V, Ta, Nb, Mo(VI) y W(VI). Entre ellos el hidróxido de antimonio (llamado ácido antimónico o poliantimónico) ha sido el estudiado más intensamente debido a su considerable capacidad de adsorción. Se obtienen varios productos con diferentes composiciones químicas y propiedades cambiadoras, dependiendo del método de preparación así como del envejecimiento. Las especies pueden ser amorfas, semicristalinas y cristalinas.

El ácido antimónico actúa como cambiador catiónico. Las afinidades para los cationes alcalinos y alcalinotérreos varían dependiendo de la forma cris

talina del cambiador. Se han encontrado las siguientes series: $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ en soluciones ácidas y $\text{Li} < \text{Na} < \text{Cs} < \text{K} = \text{Rb}$ en soluciones de NO_3NH_4 para el producto amorfo y semicristalino (122), y para el producto cristalino las siguientes series: $\text{Li} < \text{K} < \text{Cs} < \text{Rb} < \text{Na}$ en soluciones ácidas y $\text{Li} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs} < \text{Na}$ en NO_3NH_4 (122.123).

Debido a las grandes diferencias en la selectividad de los cationes metálicos alcalinos, estos iones pueden separarse en columnas pequeñas empleando como eluyentes ácido nítrico y nitrato amónico (123).

Se han estudiado también diferentes separaciones en columna de ^{90}Sr de los productos de fisión (124) y Na^+ mediante análisis por activación neutrónica (125).

El ácido fosfoantimónico es muy resistente a altas temperaturas y medios radiactivos. Se puede obtener tratando sales de Sb(V) con ácido fosfórico y neutralizando posteriormente con amoníaco (126,127) resultando un producto semicristalino que no es atacado por el agua, soluciones salinas o ácidos fuertes (128,129) y donde la relación P/Sb es variable dependiendo de ella la selectividad del cambiador (130-132). Los productos con mucho fósforo son selectivos para cationes monovalentes como Na^+ , K^+ , NH_4^+ y Ag^+ (131). Se han encontrado intercambios reversibles para varios sistemas como: metales alcalinos-

- H^+ , Cu^{2+} - H^+ , Ce^{3+} - H^+ , K^+ - NH_4^+ , $Ag(NH_3)^{2+}$ - NH_4^+ (129, 133, 134).

Se ha comprobado la utilidad de este cambiador para la separación de metales alcalinotérreos y lantánidos de los metales alcalinos y de transición.

Merecen menor atención otros hidróxidos de metales penta y hexavalentes tales como el V_2O_5 (135) mezclado con hidróxido de Zr que adsorbe K^+ , Na^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+ . Su capacidad total de intercambio depende del contenido en V y se reduce mediante tratamiento térmico.

El Nb_2O_5 actúa como cambiador aniónico y catiónico (136-138) siendo selectivo para $Cr_2O_7^{2-}$, para molibdatos, wolframatos y ferrocianuros. El Ta_2O_5 es un cambiador catiónico empleado para purificación en reactores nucleares a temperatura hasta de $300^\circ C$ (139, 140).

Los hidróxidos de Mo(VI) y W(VI) -- actúan como cambiadores aniónicos o catiónicos (141) mezclados con otros hidróxidos básicos (142).

2 - SALES ACIDAS DE METALES POLIVALENTES

Se han descrito un amplio espectro de matrices cambiadoras dentro de este grupo. Entre los -

metales estudiados se encuentran Zr(IV), Th(IV), Ti(IV), - Ce(IV), Sn(IV), Al(III), Fe(III), Cr(III), U(VI) y entre los aniones empleados están fosfato, arseniato, antimoniato, vanadato, molibdato, wolframato, telurato, silicato, oxalato, etc. La mayoría de estas sales actúan como cambiadores catiónicos, tratándose de productos gelatinosos o semicristalinos cuya composición y propiedades dependen del método de preparación y la mayoría son estables a altas temperaturas y frente a la radiación (10-12). Las propiedades cambiadoras catiónicas son consecuencia de la presencia de grupos hidrógeno intercambiables asociados a los grupos aniónicos presentes en las sales. Algunos de estos compuestos poseen también propiedades de intercambio electrónico.

Estudios recientes han llevado a la preparación de compuestos de estructura cristalina definida del tipo de $M^{IV}(HX^V O_4)_2 \cdot y H_2O$ y cuyo conocimiento proporciona una mayor comprensión de los procesos de intercambio y su reversibilidad (143).

Además de las aplicaciones posibles de estos cambiadores en los reactores nucleares, se han encontrado recientemente otras como es la desalinización de agua, etc.

Los productos que han sido más estudiados son las sales ácidas de metales tetravalentes, principalmente las de Zr.

El fosfato de circonio es objeto de nuestro estudio y hablaremos de él más extensamente con posterioridad.

El arseniato de circonio se puede-- preparar como producto amorfo mezclando soluciones de sa les de Zr con ácido arsénico (144,145) o como producto - cristalino hirviendo durante un período de tiempo prolon gado el arseniato de circonio amorfo con AsO_4H_3 . En nues- tro Departamento se ha obtenido un producto bastante cris talino calentando a ebullición ácido arsenioso, oxiclорuro de Zr y persulfato potásico en medio ClH (146).

El proceso de intercambio parece ser el siguiente: durante el reemplazo del primer hidrógeno - los iones intercambiables ocupan las cavidades zeolíticas en el cristal (una cavidad por átomo de Zr) permaneciendo constantes las distancias cristalinas (144) sólo para Li^+ , Na^+ y K^+ que son suficientemente pequeños (145) y variando para cationes mayores. El comportamiento indica que el ar- seniato de circonio cristalino actúa como tamiz de iones.

El arseniato de circonio amorfo se- ha empleado para concentrar Cs de una mezcla de cationes polivalentes y metales alcalinos (147).

El antimoniato de circonio se prepara mezclando soluciones de ZrOCl_2 con exceso de Sb_2O_5 disuelto

en ClH (148). Se han encontrado las secuencias de afinidades siguientes: $\text{Na} \geq \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{Cs} > \text{Li}$ (149) y se han llevado a cabo separaciones de Rb^+ y Cs^+ (150) y microcantidades de Na^+ de microcantidades de Al^{3+} (148).

El molibdato de circonio se prepara mezclando soluciones de sales de circonilo con molibdato amónico y posterior neutralización con amoníaco. Dependiendo del pH se obtienen productos amorfos con diferentes relaciones Zr/Mo (151,152). Presenta también propiedades de intercambio electrónico.

El wolframato de circonio se prepara mezclando soluciones de sales de Zr con WO_4Na_2 (153,154) o pasando una solución concentrada de WO_4Na_2 a través de una columna de intercambio aniónico llena de ZrO_2 . Se obtienen productos amorfos de diversas composiciones y propiedades (151,154). Son fácilmente solubles en ácidos fuertes (153,155). La selectividad para los cationes alcalinos disminuye en el orden $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (156). De forma semejante al molibdato de circonio, el wolframato puede actuar como cambiador electrónico (154).

En nuestro Departamento se ha obtenido un wolframato de circonio, de excelentes propiedades mecánicas, mediante precipitación cinéticamente controlada consistente en la ebullición de una solución de peroxowolframato de circonilo, obtenida previamente por redisolu -

ción de wolframato de Zr clásico con H_2O_2 concentrada -- (110 vol.) y en medio ácido (157), realizando extensos estudios acerca de las propiedades cambiadoras de ion, así como de la separación de los cationes Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Zn^{2+} y Cd^{2+} en microcolumnas de $\text{WZr}(\text{NH}_4^+)$ (158).

Podemos, por último, mencionar otros cambiadores como telurato de Zr (159), oxalato de Zr, que presenta una serie de afinidad anormal para los metales alcalinos: $\text{Na} > \text{Cs} > \text{Rb} > \text{K}$ (160) y silicato de Zr empleado para la separación de Th^{4+} de Sn^{3+} y Ca^{2+} (161).

Entre las sales de Th únicamente se emplean como cambiadores iónicos, fosfato, arseniato y molibdato.

El fosfato de Th, de composición variable, se hidroliza fácilmente y posee baja capacidad de intercambio. Se prepara por precipitación a temperatura ambiente, Por precipitación a 100°C y posterior digestión se obtiene un producto cristalino (162).

El arseniato de Th es muy selectivo para Li^+ , no adsorbiéndose Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ y Tl^+ . Este comportamiento se debe al efecto tamiz del cambiador (163).

El molibdato de Th adsorbe totalmente al Fe^{3+} , Zr^{4+} y Pb^{2+} y se han llevado a cabo separacio

nes entre Co^{2+} - Fe^{3+} , Zn^{2+} - Fe^{3+} y Cu^{2+} - Fe^{3+} (164).

Entre las sales de Ti se han estudia_
do:

El fosfato de Ti del que se han de_
crito diferentes métodos para su preparación, obteniéndose
se productos amorfos (165-167), semicristalinos (168, 169)
y cristalinos (170-173). Las series de selectividad para
los metales alcalinos descritas por distintos autores --
(151, 165, 174) difieren sustancialmente, debido, probable -
mente, a los diferentes productos empleados.

El arseniato de Ti es específico pa_
ra Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} y Cd^{2+} y se ha empleado
para la separación de Pb^{2+} de series de metales bivalen-
tes así como para separaciones de Ba-Mg, Ba-Ca y Ba-Sr (175)

Con el antimoniato de Ti se han lle_
vado a cabo separaciones de Mg-Sr, Mg-Ca, Mg-Al y Mn^{2+} -
- Al^{3+} (176).

El molibdato de Ti posee una elevada
selectividad para Pb^{2+} , Ba^{2+} , Tl^{+} y K^{+} y se han llevado a -
cabo separaciones como Zn-Pb-Tl, Bi^{3+} - Pb^{2+} - Tl^{+} (177), Na -
-Rb, K - Cs, Ba - Ca y Na - Cs (178).

El wolframato de Ti presenta mayor-

selectividad para Ca^{2+} respecto a los metales alcalinotérreos permitiendo la separación de Ca de Sr, Mg y Ba (178, 179).

Entre las sales de cerio cabe destacar las siguientes:

El fosfato de Ce es un producto amorfo que presenta la serie de selectividad siguiente para los cationes alcalinos $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (180-182) siguiendo el orden de los radios iónicos hidratados. Posee propiedades de intercambio electrónico (180).

Se ha empleado para la separación en columnas de Na-Cs y Cs-Ba (183, 184) y las separaciones de Li-Na-K, Ni-Ag-Tl y Co^{2+} - Eu^{3+} - Fe^{2+} (185).

Con el arseniato de Ce se produce un intercambio total para Li^+ y Na^+ por H^+ (186).

De entre las sales de estaño citaremos:

El fosfato de Sn cuya afinidad por los metales alcalinos sigue la secuencia $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (187) y para los metales bivalentes de transición: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Co}$ (166). Se han encontrado irregularidades para los metales alcalinotérreos, en que el Ca^{2+} es preferi-

do al Sr^{2+} , y para la adsorción de Zr(IV) que se puede explicar por la formación de un compuesto estable de Zr en el interior de las partículas del cambiador o por intercambio entre Zr y Sn (188,189). Se ha empleado para separación de diversos elementos en los efluyentes radiactivos (190,191).

Se han estudiado distintas separaciones sobre el arseniato de Sn tales como $\text{Cu}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$, $\text{Cu}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Pb}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$ (192), Sr-Ba , Mg-Ba , Ca-Ba , $\text{Co}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Al}^{3+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Mn}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Ca}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Fe}^{3+}$, $\text{Al}^{3+}\text{-In}^{3+}$ y $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}$ (193).

Los coeficientes de reparto medidos para series de cationes bi y trivalentes (192,193) presentan selectividades diferentes, en conformidad con el orden del radio iónico, para los cationes alcalinotérreos.

El antimoniato de Sn es muy resistente a los ácidos minerales (194,195) y se emplea en columnas para separaciones de metales alcalinos.

El molibdato de Sn es muy selectivo para Pb^{2+} que se separa así de otros iones metálicos (196)

Podemos incluir en este grupo los fosfatos, polifosfatos y vanadatos de metales tri y bivalentes como cromo (197,198), aluminio (199), hierro, uranio-

(200,201), metales alcalinotérreos (202-205), cinc (206, 207), cobre (207) y estaño (208).

3 - SALES DE HETEROPOLIACIDOS

Vamos a considerar dentro de este grupo a los heteropoliácidos de fórmula general $H_m XY_{12} O_{40} \cdot nH_2O$ ($m=3,4,5$) donde X puede ser fósforo, arsénico, silice, germanio y boro e Y diferentes elementos tales como molibdeno, wolframio y vanadio.

Dentro del grupo caben destacar los fosfomolibdatos (FM) y de ellos el primero empleado para separaciones prácticas fue el fosfomolibdato amónico (FMA)

Healy(209) y Krtíl(210) han estudiado en detalle la preparación y propiedades de las sales ácidas y neutras de FMA. Coetzee (211) estudió las propiedades de adsorción del FMA en columna cromatográfica, comprobando que la capacidad de saturación no está directamente ligada al intercambio estequiométrico de uno o dos equivalentes de NH_4^+ . Los iones amonio rebajan fuertemente la adsorción de Li^+ , Na^+ , K^+ y H_3O^+ pero se produce poco efecto sobre el intercambio de los iones Rb^+ , Cs^+ y Tl^+ . Se ha encontrado la siguiente serie de afinidades $Cs^+ = Tl^+ > Rb^+ > Ag^+ > K^+ > H_3O^+ > Na^+ > Li^+$.

En nuestro Departamento se ha estu-

diado la fijación de Zr^{4+} sobre FMA (212).

El FMA se ha empleado para la concentración y purificación de Cs-137 (213) y para la determinación de Cs en agua de lluvia (214) y en reactores rápidos (215) en que se separó ^{137}Cs de ^{103}Ru (216).

Los fosfowolframatos constituyen los segundos de los heteropoliácidos más estudiados. Se han preparado las sales del ácido wolfrámico con cationes alcalinos y algunos metales bi y tetravalentes (210, 217). Las sales de cationes orgánicos cuaternarios presentan interesantes propiedades. Así, la capacidad de intercambio del FW-picolínico para los cationes monovalentes disminuye en el orden $NH_4^+ > K^+ > Na^+ \simeq Li^+$ (218) y para el de piridinio en el orden $Cs^+ > NH_4^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$ (219).

El FW es un cambiador específico para Cs^+ , con menor capacidad que el FM. El FWA fue empleado para separaciones de Rb^+ , Cs^+ , K^+ , Tl^+ y Ag^+ (213).

Podemos citar además los silicowolframatos, las sales amónicas de los ácidos arsenomolibdicos, arsenowolfrámicos, etc. Sin embargo, los isopoliácidos son unos cambiadores iónicos con escaso interés por el momento (220).

Se han estudiado las propiedades cambiadoras de un gran número de ferrocianuros insolubles de diversos metales: por ej. Ag (221), Zn (222-225), Cd (226), Cu(II) (222, 227-231), Ni (232-237), Co(II) (222, 238-240), Pb, Mn(II) (230), Fe(II) (222, 241), Bi, Ti (242), Zr, V (243), Mo (244), W(VI) (245). Entre ellos los más extensamente estudiados han sido los ferrócianuros de metales bivalentes y cationes como UO_2^{2+} y TiO^{2+} .

Mezclando soluciones de sales metálicas con $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$ ó $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Na}_4$ se obtienen productos de diversa composición dependiendo de la relación inicial entre los reactivos, de la acidez y del orden de adición.

Los ferrocianuros actúan como cambiadores catiónicos con gran afinidad por iones metálicos alcalinos pesados, especialmente por Cs^+ . Sin embargo, el ferrocianuro de Cu se comporta también como cambiador aniónico (228). Se ha obtenido la secuencia de afinidad si --guiente: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ para los ferrocianuros de Cu, Zn, Ni, Fe(II) y Zr (232, 246).

El mecanismo de intercambio sobre -ferrocianuros es todavía desconocido pero parece ser bastante complicado.

Los coeficientes de selectividad y los factores de separación determinados para diversas series y ferrocianuros (221,243,245-249) han proporcionado distintos sistemas de separación. Así, el ferrocianuro de Zn se emplea para separaciones de Na-K y Rb-Cs (250) así como para la separación de Cs en mezclas de productos de fisión (251,252). Los ferrocianuros de Ni y Cu se han empleado para el tratamiento de efluentes radiactivos líquidos de la central nuclear de Cassacia (Italia) (253). El ferrocianuro de Fe^{3+} se emplea para purificación de isótopos, es decir, su separación (254).

Las resinas cambiadoras de ión/ferrocianuro han llegado a ser en la actualidad las sustancias cambiadoras de ión/sales metálicas más intensamente estudiadas. Se preparan por tratamiento de resinas aniónicas fuertemente básicas con soluciones de sales metálicas y $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$. Así, se han preparado ferrocianuros de V, Ce, Cu, Ni, Co, Fe, Cd, Zn (255-261) en combinación con cambiadores aniónicos como AV-17, AN-9, Amberlita IRA-410, IRA-904, IR-45, IRS-50, A-27 y Dowex 1x10. Estos cambiadores pueden actuar como aniónicos o catiónicos (255,256) y son muy estables frente a ácidos, bases y fuerte radiación γ (255). La capacidad de intercambio es normalmente alta lo que se explica por la presencia de complejos cargados negativamente con grupos funcionales de intercambio aniónico del tipo $\left\{ \text{R}_4\text{NFe}(\text{CN})_6\text{Cu} \right\}^{4-}$ (257) comprobado por me -

didas de rayos X e IR (256,262).La capacidad de intercambio disminuye con la carga del complejo ferrocianuro-cation (V Ce Cd Zn Co= Cu Fe Ni)y, en relación con -- las resinas empleadas, en el orden IRA-410 IR-45 AN-9 (256).

5 - ALUMINOSILICATOS SINTETICOS

Representan una gran familia de --- cambiadores inorgánicos, que, dependiendo de su estructura, pueden clasificarse en tres grupos: amorfos, con estructura bidimensional (análogos a las arcillas minerales) y -- con estructura tridimensional rígida (zeolitas). Aunque -- en los últimos años se han estudiado las propiedades cambiadoras de los dos primeros grupos (263-266), la atención se ha concentrado primordialmente sobre el tercer grupo, las zeolitas sintéticas.

Durante los últimos 15-20 años las zeolitas sintéticas se han estudiado con profundidad debido a sus propiedades como tamiz iónico y molecular, y -- han sido empleadas como adsorción de gases y catálisis. Algunas de estas zeolitas sintéticas son análogas a las minerales, pero se han preparado otras muchas de distintos tipos. Son aluminosilicatos cristalinos con estructura de polímeros con eslabones cruzados. Las unidades básicas de macromoléculas son tetraedros de $\text{Si}(\text{O}/2)_4$ y $\text{Al}(\text{O}/2)_4^-$ donde $\text{O}/2$ representa la unión puentes de oxígeno. Cada tetraedro que contiene el átomo de Al posee una carga nega

tiva que se compensa por los cationes metálicos Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , etc., presentes en los intersticios de la estructura del aluminosilicato. Los espacios que quedan en los intersticios se rellenan con moléculas de agua o de disolvente (267). Además de los aluminosilicatos se han sintetizado estructuras zeolíticas conteniendo Ga^{3+} y Cr^{3+} en lugar de Al^{3+} y Ge^{4+} , Be^{2+} y Mn^{4+} en vez de Si^{4+} (268-270).

Respecto a las aplicaciones, si se excluye el campo de la catálisis, en los últimos cinco años se han encontrado relativamente pocas aplicaciones nuevas, siendo la mayoría de ellas relativas a la eliminación de iones de soluciones residuales. El ^{137}Cs se puede recuperar de los productos de fisión mediante zeolitas (271). También se consigue separar NH_4^+ en presencia de Ca^{2+} , Mg^{2+} y Na^+ en aguas residuales (272).

Otras aplicaciones se refieren a la hiperfiltración y electrodiálisis (273) puesto que en disolución (274) y cromatografía de columna (275) no son de gran importancia.

6 - En este grupo incluimos otras sustancias con propiedades cambiadoras de ion tales como apatitas sintéticas (276), sulfitos insolubles (277-281) y sulfatos de alcalinotérreos (282).

Como hemos podido comprobar a lo --

largo de esta revisión bibliográfica, el número de sus---
tancias que podemos incluir en el grupo de cambiadores -
inorgánicos ha aumentado considerablemente en los últi -
mos años. Sin embargo, debido a que para muchos productos
los procesos de intercambio iónico van acompañados por -
otros fenómenos tales como adsorción física, adsorción su
perficial, procesos de precipitación y coprecipitación, etc,
ha sido difícil encontrar el límite exacto para el térmi-
no "cambiador iónico inorgánico". Se han incluido en esta
revisión todos aquellos casos en que se podría distinguir
alguna característica de los procesos de intercambio ió-
nico.

Es interesante el que, en muchos pro-
ductos, el proceso de intercambio está ligado con la for-
mación de compuestos insolubles definidos, entre el ion a
intercambiar y la "matriz", y que, en muchas ocasiones, se-
ha comprobado la formación de dos fases sólidas diferen-
tes. Estos hechos, junto con los mencionados anteriormente,
sugieren que el proceso de intercambio, para cambiadores-
inorgánicos, es de carácter complejo y que el tratamiento
tradicional de este fenómeno en términos de intercambio-
iónico puro, no describe plenamente todos los aspectos del
proceso.

I.2.- Empleo de disolventes no acuosos
en equilibrios de intercambio iónico.
Revisión bibliográfica.

El fenómeno de intercambio iónico - se conoce científicamente desde mediados del siglo XIX - (3,4) .Como ya se dijo con anterioridad muchas de las -- primeras investigaciones científicas se llevaron a cabo con productos minerales naturales, como las zeolitas. Sin embargo, se han preparado y empleado muchos otros cambiadores.

En 1935 fue preparado el primer cambiador orgánico sintético por Adams y Holmes (9). El cambiador catiónico fue sintetizado por condensación de un fenol dihidratado y formaldehído, seguido de sulfonación. El cambiador aniónico fue un producto de condensación de m-fenildiamina y formaldehído. Sus capacidades eran muy elevadas y se conseguía un buen grado de ionización del producto.

Posteriormente se sintetizaron otros tipos de cambiadores, muchos de los cuales poseían capacidades elevadas, se ionizaban rápidamente, tenían gran resistencia física y podían regenerarse. El principal de -- ellos contenía la matriz estirendivinilbenceno (1,283). -- El copolímero se sulfona para conseguir un cambiador catiónico fuertemente ácido o se clorometila primero para-

continuar con una conversión de la sal de amonio cuaternario a fin de conseguir un cambiador aniónico fuertemente básico.

Los primeros cambiadores y sus derivados fueron empleados para eliminar iones indeseables de las soluciones. Sin embargo, pronto se realizó el proceso inverso, eliminación de iones útiles de la solución.-- Por consiguiente, las resinas cambiadoras fueron empleadas para la concentración de electrolitos, separación de cationes y aniones de mezclas de multicomponentes en forma menos compleja o componentes aislados y disolución de electrolitos insolubles. Se comprobó que era posible la separación de mezclas de electrolitos orgánicos débiles y no electrolitos y se desarrollaron numerosas aplicaciones prácticas para laboratorios e industrias. El hecho de que el cambiador exhibiese propiedades de ácido o de base -- fuerte, o pudiera estar cargado en forma catiónica o aniónica, ha permitido también el empleo de cambiadores como catalizadores.

Se estudiaron a fondo las propiedades físicas y químicas de los cambiadores naturales llegando a la conclusión de que el cambiador ideal sería el que combinase elevada capacidad, excelentes propiedades de equilibrio y cinéticas rápidas y, por supuesto, su mínimo deterioro. En esa línea han avanzado las investigaciones tecnológicas. Por ej., las capacidades del cambiador -

catiónico ácido ($-\text{SO}_3\text{H}$) (copolímero de poliestireno-divinilbenceno) son normalmente de 5 mmol/g de cambiador --- (unos 4 mmol/g de cambiador básico). Por el contrario, -- otros cambiadores orgánicos naturales y sus derivados poseen capacidades normalmente menores, de 1 a 2 mmol/g. Algunas zeolitas tienen capacidades mayores, pero se descomponen a menudo, en soluciones ácidas o básicas lo cual limita su empleo en intercambio.

Estas ideas generales están ligadas y, frecuentemente, la mejora de una de ellas se produce a expensas de la otra. Más tarde se dio importancia a otras propiedades como la extensión y tipo de enlace, tamaño y forma de grano, naturaleza química del grupo funcional y su importancia en el cambiador, naturaleza de la estructura polímera, naturaleza de la solución externa, etc... que influirán en/o determinarán la capacidad, equilibrio, cinética y estabilidad del cambiador. Se han estudiado en detalle estas propiedades en numerosos trabajos (1,283-288)

Para un sistema soluto adecuado-cambiador y agua como disolvente se dan las condiciones necesarias para intercambio. Esto es, el soluto está total o parcialmente dissociado al igual que los grupos funcionales del cambiador. Los iones de ambas fuentes son libres de moverse y cambiar de posición ya que la estructura del cambiador es porosa (como resultado de la apertura del enrejado rígido) o expandida (como resultado del hincha-



miento de la resina). Sin embargo, si se emplea una mezcla de agua-disolvente orgánico o disolvente orgánico anhidro, se producen notables cambios en las condiciones de intercambio, así como en las propiedades físico-químicas del cambiador.

Esos cambios han sido empleados ventajosamente en numerosas aplicaciones. Por ej. se empleó la disolución de ClH como agente eluyente en el primer estudio detallado de la separación de mezclas de complejos metálicos sobre un cambiador aniónico de tipo base fuerte (1,3,4,9,283-286,289,298). Mediante un progresivo descenso en la concentración de ClH desde 12 a 0.001 F, fue posible completar la separación de los iones de la mezcla multielemental. Si se reemplaza parcialmente el agua por un disolvente orgánico, la concentración de ClH necesaria para la separación se reduce, a menudo, de forma significativa (290-296).

Empleando mezclas de disolventes aumenta el número de condiciones de elución. Así (3), se puede fijar la relación agua-disolvente orgánico y variar la concentración de ClH; o (9) se pueden imponer cualquiera de la 1ª o 2ª condición empleando diferentes disolventes orgánicos. Como consecuencia del aumento en el número de condiciones de elución se producen dos importantes ventajas: primero, la concentración de ClH, necesaria para la elución, disminuye; segundo, y más importante, muchas se-

paraciones que son imposibles o muy difíciles con mezclas de eluyentes acuosos, se completan de forma satisfactoria con eluyentes mezcla de agua, ClH y disolventes orgánicos. Esto incluye incluso la separación de iones metálicos que no son adsorbidos por el cambiador en solución clorhídrica.

Empleando mezclas de disolventes no es necesario ceñirse al sistema resina cambiadora aniónica-ClH. Así, se puede trabajar con cambiadores catiónicos y la mayoría de otros tipos de agentes complejantes, proporcionando numerosas condiciones de elución para separaciones de iones metálicos (1,284-287,290-298). Los métodos para la separación de electrolitos orgánicos fuertes o su cambio por iones hidrógeno o hidroxilo son algo semejantes a los de análisis inorgánico en que se emplean mezclas de eluyentes acuosos. Por el contrario, la separación de electrolitos débiles o no electrolitos sobre cambiadores aniónicos o catiónicos requiere, a menudo, un disolvente orgánico o una mezcla de agua y disolvente orgánico como eluyente (1,283-287,294-300). En esta última aplicación, los cambiadores, a menudo toman parte en un proceso de retención más que en un cambio de iones, particularmente en el caso de la separación de no electrolitos (1,284-287,297,298,301,302).

Deben considerarse varios factores en la separación de muestras orgánicas débiles y no ----

electrolitos. Los más importantes son los siguientes:

1 - Dado el empleo frecuente de disolventes orgánicos, debe interesarnos cómo influye la presencia de disolvente sobre las propiedades del cambiador comparándolas con las propiedades que presenta en agua.

2 - El conocimiento de la naturaleza del proceso de retención, que normalmente no involucra intercambio iónico, facilitará la selección de las condiciones óptimas de elución. La retención, en general, es molecular y comporta exclusión iónica, salida o entrada de sales, diversas interacciones dipolo-dipolo, diferencias en el tamaño de solutos, enlaces de hidrógeno o división (1, 284 - 287, 297, 298, 301, 302).

3 - El tamaño de las diferentes moléculas orgánicas para separar puede oscilar en un amplio rango. En general, las moléculas orgánicas son varios órdenes de magnitud mayores que los iones inorgánicos. Por lo tanto, el cambiador iónico si se emplea en separaciones de mezclas orgánicas puede ser permeable tanto a las moléculas orgánicas grandes como a las pequeñas. La permeabilidad de la resina se verá influida por la facilidad del cambiador para hincharse o por el grado de porosidad permanente que contenga. El primero es función, principalmente, de la naturaleza del disolvente en contacto con el cambiador, mientras que el último es una propiedad consecuente

cia de la síntesis.

Los cambiadores pueden catalizar -- muchas reacciones inorgánicas y orgánicas tanto en fase gaseosa como en fase líquida. En general la catálisis en fase líquida es análoga a la catálisis en fase homogénea mediante electrolitos disueltos, por lo que puede hablarse de actividad catalítica de los iones intercambiables en el cambiador. Por el contrario, no se conoce con exactitud la relación entre propiedades cambiadoras y catálisis de reacciones gaseosas mediante cambiadores.

La eficacia de la catálisis vendrá determinada por el tipo de condiciones de trabajo y el cambiador empleados. De gran importancia es la elección de disolvente, frente al que debe ser estable el cambiador, debe proporcionar un hinchamiento sustancial del mismo, y, un rápido equilibrio entre cambiador y soluto. La capacidad, el tamaño de partícula, el tipo de enlace y la estabilidad del cambiador frente a la temperatura, son otras propiedades importantes dignas de tener en cuenta.

Los cambiadores se emplean como catalizadores ácidos (forma H) o básicos (forma OH). Sin embargo, pueden emplearse cargados en otras formas.

La influencia de mezclas y disolventes orgánicos sobre las propiedades de los cambiadores y

el papel que juegan esos disolventes en la separación y catálisis, han sido objeto de estudio en los últimos años.

Cuando un cambiador y una solución acuosa de un electrolito se ponen en contacto, se producirá un intercambio de iones si se satisfacen ciertas condiciones.

Si el cambiador está seco, debe primero esponjarse. Las propiedades de hinchamiento del cambiador permiten que la solución acuosa penetre en el interior de las partículas del cambiador donde se localizan las posiciones de intercambio. La cantidad y el tipo de enlace son parámetros que influirán en la facilidad de hinchamiento del cambiador, al igual que en la estabilidad y solubilidad del mismo. El equilibrio de intercambio dependerá del tipo de grupo funcional presente (su grado de disociación), solvatación de las especies iónicas y posición en el sistema e hinchamiento del cambiador. -- Cuando se establece esto, para un par de iones determinados, a una concentración específica, se define un orden de selectividad; esto es, el orden de preferencia que muestra un cambiador respecto a los demás. La velocidad a la que se alcanza el equilibrio que depende del tamaño de partícula del cambiador, está determinada, en general, por la interdifusión de los iones intercambiables en el mismo cambiador o a través de la película líquida adherida. En el caso de que únicamente se produzca un proceso de inter -

cambio, la capacidad define el número máximo de posiciones accesibles que participarán en el intercambio.

Las propiedades descritas hasta aquí para los cambiadores difieren, a menudo, en sistemas formados por mezclas de agua-disolvente orgánico o disolventes anhidros. Además, estas diferencias variarán dependiendo de si el cambiador es microscópico (gel) o macroscópico (macrorreticular). A continuación exponremos un resumen de las investigaciones realizadas (1, 283, 285-287, 294-300, 303-312).

En general, la selectividad para el intercambio de un par de iones dados es mayor en un disolvente orgánico de menor constante dieléctrica, que en el agua. Para sistemas hidroorgánicos las selectividades pueden ser intermedias, mayores o menores que las selectividades en disolventes puros. A menudo se observan inversiones.

Varios investigadores han demostrado que la constante dieléctrica de los disolventes constituye uno de los factores más importantes que afectan a la eficiencia del intercambio. Aunque esto es importante, otros factores tales como la solvatación, los puentes de hidrógeno entre disolvente y cambiador, las propiedades de coordinación del disolvente y la estabilidad del cambiador en el medio, son de igual si no de mayor importan-

cia en ciertas condiciones. El hinchamiento del cambiador, asimismo, dependerá de la naturaleza del disolvente.

Una consecuencia práctica del aumento o alteración de la selectividad es que mejoran los factores de separación.

Las velocidades de intercambio y -- las relaciones de intercambio son generalmente menores en mezclas o disolventes no acuosos: así, cuando la polaridad del disolvente y el hinchamiento del cambiador, disminuyen, la razón de intercambio también lo hace. Sin embargo, hay pocos datos de estudios cinéticos en este tipo de medios (1, 283, 287, 284, 295, 297, 301-303, 306, 313-315). El efecto del disolvente sobre la velocidad de intercambio también se verá influido por la naturaleza macro o microporosa del cambiador. Dado que los electrolitos débiles y no electrolitos pueden ser retenidos por los cambiadores mediante procesos distintos al de intercambio, la cinética y los factores que influyen en ella llegan a ser más complejos.

Las resinas son capaces de actuar -- en disolventes anhidros así como en mezclas de disolventes.

Los cambiadores microporosos se hincharán en mayor extensión en los disolventes más polares

En general, las capacidades de intercambio para electrolitos fuertes permanecerá igual incluso en mezclas o disolventes no acuosos. Para electrolitos débiles y no electrolitos, puede variar sustancialmente, ya que, a menudo, se produce retención molecular. Además, el tipo de mezclas de disolventes, su polaridad y la forma cargada del cambiador, tendrán un efecto importante sobre la capacidad del cambiador para electrolitos débiles y no electrolitos.

Además de sobre las resinas, la presencia de disolvente orgánico en el sistema influirá en las especies del mismo. Se ha llegado a una gran variedad de separaciones prácticas incluyendo la separación de especies iónicas y débilmente iónicas, así como no iónicas. La presencia de disolvente orgánico influye en la retención a través de varios factores. En los últimos cinco años se ha mostrado considerable interés en la separación de electrolitos orgánicos débiles y no electrolitos. Entendemos que el tipo de mezcla o disolvente no acuoso en la mezcla eluyente, puede únicamente conducir a un perfeccionamiento de la técnica y al desarrollo de nuevos procedimientos para esta clase de separaciones.

Las propiedades de los cambiadores, particularmente en disolventes anhidros, dependerán del nivel de agua en el cambiador. Para los cambiadores microporosos la diferencia entre que contengan o no algo de

agua se traduce en que estén hinchados o colapsados. Aunque se han realizado muchas investigaciones de las propiedades de los cambiadores en sistemas hidroorgánicos y disolventes anhidros, lo normal ha sido no determinar el nivel de agua en el cambiador, o determinarlo de forma inadecuada. Si se va a emplear un cambiador húmedo se debe mantener la humedad en un valor fijo y conocido.

El contenido en agua de los cambiadores puede determinarse midiendo la pérdida de peso después de secar el cambiador, por valoración de Karl Fischer, por destilación azeotrópica, medida de la variación de un indicador o solución electrolítica después de la immer-sión de la resina en la solución, RMN, etc, ...

La descomposición del cambiador debe considerarse como un método en el que entra el calentamiento. Por ej. en un estudio de las condiciones de secado, Heumann y Rochon (316) comprobaron que la Dowex (R) 50 se descomponía ligeramente en las condiciones de secado de 120° C y vacío. Gregor y col. (317) comprobaron tambien una ligera descomposición para resinas catiónicas a 105° C. Normalmente la descomposición de las resinas, ya sean aniónicas o catiónicas, provoca una pérdida de capacidad. Así, la determinación de la capacidad de un cambiador puede tomarse como una forma de detección de su estabilidad durante el proceso de secado.

La adsorción de cationes sobre cambiadores aniónicos en mezclas de agua con metanol, etanol, propanol y acetona está relacionada con la constante dieléctrica de la mezcla. (318). La constante dieléctrica y la basicidad del disolvente se consideraron como las propiedades del disolvente que influyen en los coeficientes de selectividad $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre Dowex 50x8 (319). Se estudiaron las mezclas formadas por agua con HCOOH , $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ y dioxano y $\text{HCOOH}-\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. Se ha estudiado la relación entre los logaritmos de los coeficientes de reparto para Mg, Co y Mn en función de la constante dieléctrica para soluciones acuosas de MeOH, EtOH o $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en ClO_4H , SO_4H_2 ó ClH 0.1 a 2 M (320). La relación era lineal en medio ácido de 0.1 a 1 M. Se describieron también las medidas de selectividad realizadas para estos sistemas. Se determinó el intercambio entre series de iones alquil-amónicos --- (RNH_3^+) y H ó Li sobre Dowex 50x2 y Dowex 50x8 (cambiadores catiónicos) en diferentes mezclas agua-MeOH. Cuando el peso del grupo alquilo aumenta, la selectividad del cambiador hacia el RNH_3^+ alcanza un máximo para R = grupo propilo.

Se determinaron los coeficientes de selectividad para el intercambio de iones metálicos alcalinos e iones amonio sobre Zeokarb 225 en forma H^+ en función de mezclas de agua-alcohol y agua-acetona (311). Cuando el sistema pasa de ser acuoso a no acuoso se comprobó que aumenta la selectividad K M/H ; se comprobaron -

los efectos de la constante dieléctrica y la solvatación Smits y col. (283) también comprobaron la importancia de la solvatación sobre la selectividad para el intercambio de Rb o Mg sobre Dowex 50x8 en forma H^+ en mezclas agua-DMSO. Llegaron a la conclusión de que la solvatación determinaba la selectividad en el caso de que el medio estuviera formado principalmente por agua, pero no en el caso de DMSO.

Se determinó la selectividad de la Dowex 1x4 y Dowex 2x4 hacia haluros, tiocianato e hidróxidos en mezclas agua-MeOH. La adsorción de agua y MeOH por el cambiador disminuía en el orden $Cl > Br > I$ para todas las relaciones $H_2O/MeOH$ estudiadas.

El orden normal de selectividad de la fase acuosa para los haluros, sobre Dowex 1x4, no se cumple en mezclas agua-dioxano. (338). Esto, de acuerdo con los autores, se explica por el hecho de que la selectividad de intercambio es una consecuencia de la competencia de los iones intercambiables por aquella fase que proporciona la mayor solvatación. Así, el ion que se solvata más rápidamente es aquel que tiene mayor densidad de carga. En general, el agua es la que proporciona mejores condiciones de solvatación. Se llevaron a cabo experiencias similares en mezclas agua-isopropanol (339).

Varios investigadores han aportado-

resultados de experiencias en que los cambiadores anió -
nicos se equilibran con mezclas de agua-disolvente orgá-
nico en ácidos fuertes (321-324). Se comprobaron diferen-
cias importantes entre el volumen y mezclas de disolven-
tes para Dowex 2x8 en mezclas agua-alcohol y agua-aceto-
na en ClH 7 M (321).

El cambiador KV - 2x8 fue equilibrado
do con soluciones acuosas de MeOH y Me₂CO en ClO₄H de --
0.5 a 2.0 M (325).

Se estudiaron las selectividades --
para metales alcalinos sobre cambiadores catiónicos ma -
croporosos en mezclas H₂O-MeOH (326) y H₂O-Me₂CO (327).--
Las diferencias en las selectividades a diferentes con -
centraciones de disolventes se atribuyó al carácter poroso
so del cambiador y por consiguiente a la distribución de
los disolventes entre la fase externa e interna.

Otros estudios se dedicaron o incluyeron
yeron un estudio de mezclas de disolventes adsorbidos. Se
determinó el total de disolvente adsorbido por el cambiado
dor catiónico KB-4PZ en forma H en mezclas agua-dioxano-
Cuando aumenta la concentración de dioxano, el total de -
disolvente adsorbido también lo hace y alcanza un máximo
para un 80 % en volumen de dioxano. Se demostró que el --
agua quedaba retenida preferentemente de las mezclas --
H₂O-MeOH sobre Dowex 50x2 y Dowex 50x8 por los cambiadores

res cargados en forma H^+ , Li^+ , $MeNH_3^+$, $BuNH_3^+$ y $octilNH_3^+$ ---- (329). Sin embargo cuando la longitud de la cadena de la amina aumenta, disminuye esta preferencia por el agua.

La adsorción del agua, mediante cambiadores, en alcohol conteniendo pequeñas cantidades de agua, aumentaba en el orden $MeOH > EtOH > n-PrOH > BuOH > iso-BuOH$ (330). Se comprobaron tendencias similares para ácidos alquilcarboxálicos y aldehídos como disolventes. Para un cambiador aniónico la adsorción del agua seguía el orden: $NO_3^- > I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ cuando el cambiador estaba cargado en estas formas. Se determinó el hinchamiento del cambiador aniónico Dowex en forma Cl^- y ClO_4^- para mezclas de agua-disolvente orgánico por centrifugación (331) y calorimetría (332). Se estudiaron con detalle las mezclas agua-alcohol y se comprobó que en mezclas ricas en agua el alcohol era adsorbido con preferencia. En mezclas intermedias es preferida el agua y en mezclas ricas en alcohol la selectividad para el agua llega a ser extrema.

Se determinó el disolvente adsorbido por el cambiador catiónico KU-2, mediante centrifugación, en mezclas agua-alcohol en condiciones de saturación (340). En este estudio se emplearon los dos sistemas de disolventes, agua saturada con n-BuOH o cadenas más largas de alcoholes saturadas con agua.

Los cambiadores estaban en forma --

H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} y Fe^{3+} . Para el caso de agua saturada la cantidad total de disolvente adsorbido era más o menos la misma para todos los sistemas agua-alcohol saturado.

Se comprobó que en mezclas agua-EtOH la selectividad del agua por las formas Li^+ , Na^+ y K^+ del cambiador catiónico macroporoso y las formas Cl^- , Br^- , I^- del cambiador aniónico macroporoso, era menor que la encontrada para los cambiadores microporosos correspondientes cuando el contenido en agua de la mezcla de disolventes aumentaba. (333).

Se determinó el disolvente adsorbido por cambiadores catiónicos macro y microporosos en forma H^+ para mezclas alcohol-agua mediante el procedimiento de valoración por centrifugación-Karl-Fischer (334). Tanto unos cambiadores como otros adsorbían preferentemente el agua. Sin embargo no se realizaron medidas en los casos de baja concentración de agua y alcohol.

Se determinó la adsorción de disolvente por dos cambiadores catiónicos fuertemente ácidos SDU-3 y KU-2 y se comprobó que disminuía en el orden -- $EtOH > alcohol\ isoamílico > MeCoEt > CHCl_3$ (335). En otro estudio se emplearon resinas Dowex 50x8, Dowex 50x4 y Dowex 1x8 (336). Para el cambiador en forma H^+ la adsorción disminuía en el orden $H_2O > MeOH > EtOH > HC_2H_3O_2 > Py = dioxano = DMF$. Se comprobó que había más agua en el cambiador-

en forma Na^+ que en forma H^+ , y la adsorción de EtOH era menor que la de MeOH (se han obtenido también otros resultados parcialmente diferentes), Se estudió el cambiador aniónico en forma OH^- y Cl^- , la adsorción disminuía en el orden $\text{H}_2\text{O} > \text{MeOH} > \text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH} > \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2 > \text{EtOH} > \text{DMF} = \text{dioxano} = \text{Py}$. Se ha llevado a cabo un estudio similar con varios cambiadores catiónicos macroporosos (en forma H y Na) y aniónicos (en forma Cl y OH) en los mismos disolventes - (337).

Se han medido también los coeficientes de reparto para la separación de iones metálicos sobre resina catiónica en soluciones acetona-agua-ClH. Las diferencias entre los coeficientes de reparto son mayores en este medio que en agua, para una misma concentración de ClH. Basándose en los datos de tales coeficientes de reparto se han efectuado separaciones por elución en columna empleando como eluyentes diferentes mezclas acetona-agua-ClH (348).

En 1961 Fritz y Pietrzyk (348, 349) publicaron sus trabajos sobre el estudio de los coeficientes de reparto de iones metálicos sobre resinas cambiadoras y empleando disolventes hidroorgánicos con ClH. Según estos autores la presencia de un disolvente orgánico es causa de que los iones metálicos se fijen a menores concentraciones de ClH y, en muchos casos, los coeficientes de reparto son significativamente más elevados que si se

empleasen sistemas agua-ClH únicamente.

Katzin y Gebert (350) estudiaron la adsorción de cloruro de litio, cloruro de cobalto y nitrato de níquel sobre resinas en forma Cl^- o NO_3^- y en solución de acetona. Vieron que la totalidad de la sal se adsorbía y supusieron que las sales podrían fijarse como complejos aniónicos.

Por otra parte Davies y Owen (351) dieron como posible respuesta el que los iones fueran adsorbidos por la resina por un proceso de extracción de disolvente. Tuck y Welch (352) encontraron que la fijación de plutonio por una resina aniónica de una solución mezcla de ácido nítrico y éter dietilenglicoldibutílico era el resultado de la formación de un complejo aniónico. Burstall y col. (353) lograron eluir oro de una columna aniónica empleando como eluyente acetona con un 50 % de ClH y un 5 % de agua. Korkish y col. (354) separaron U(IV) de otros metales sobre una columna aniónica en forma Cl^- empleando una mezcla de ClH, agua y étanol. Se ha comprobado que la adición de un 10 a 25 % de metanol a una solución clorhídrica que se emplea como eluyente mejora la separación de Zn(II) y Cd(II) (355). Poco antes del año 1960 -- Kojura (356, 357) y Yoshino y Kurimura (358) estudiaron el intercambio aniónico entre varios elementos de transición en mezclas de disolventes que contenían ClH. Se midieron los coeficientes de reparto para varias combina -

ciones ClH, agua y disolvente orgánico y se compararon - los resultados con los obtenidos por Kraus y Nelson (359 360) en soluciones acuosa de ClH. En todos los casos, la - adición de un disolvente distinto del agua provocaba la - elevación de los coeficientes de reparto.

Hacia 1963 C. Grigorescu y S. Spiridon (361) estudiaron los coeficientes de reparto del Sc sobre resinas KU-2 en medio ClH-disolvente orgánico-agua para - diferentes concentraciones de ácido y disolvente y obser - varon que los coeficientes de reparto disminuían cuando - aumentaba la concentración del ácido y aumentaban con la concentración de disolvente orgánico.

Se ha demostrado que los iones metá - licos se fijan con más fuerza y a menor concentración de ClH si se añade un disolvente orgánico a la solución --- (349, 362).

Ionescu, Negoescu y Gainin (363) han logrado separar Cu(II) y Zn(II) sobre resina catiónica - de fenol-formaldehído empleando como agentes eluyentes - soluciones de mezclas acetona-agua-ClH. Van Erkenlens ha estudiado el intercambio iónico de mezclas complejas de - cationes y aniones metálicos, empleando como eluyentes so - luciones de acetona-agua-ClH (364).

Indudablemente se ha abierto un ám -

plio campo de investigación para el empleo de medios no-
acuosos y semiacuosos en equilibrios de intercambio iónico,
destacando que, por lo general, en estos medios se favore
rece el proceso de intercambio.

I.3 - Finalidad del empleo de sustancias
inorgánicas en equilibrios de in -
tercambio iónico.

Los primeros cambiadores inorgánicos empleados a escala industrial fueron las zeolitas co ya mencionamos con anterioridad. R. Gans (8) las utilizó para el ablandamiento de aguas, aunque encontró el inconveniente de que sólo son estables en un pequeño intervalo de pH.

Más tarde, Adams y Holmes (9) descubrieron los cambiadores iónicos orgánicos en forma de re sinas sintéticas capaces de intercambiar iones, y estables además, en un gran intervalo de pH. Sin embargo, los cambia dores inorgánicos son más resistentes que las resinas -- frente a la presión, temperatura y radiactividad y de ahí que su estudio no se abandonase.

El empleo de matrices cambiadoras -- de naturaleza inorgánica no es muy reciente (8). Sin embargo, hace menos de veinticinco años comenzaron a estudiarse de una manera seria y profunda (341, 342) y sobre todo a buscarles la aplicación más idónea, como es en el campo de la energía atómica.

Efectivamente, tanto las zeolitas -- (silicoaluminatos naturales) como las permutitas (silicoa

luminatos artificiales) fueron empleadas hace bastante tiempo para el ablandamiento de aguas, basado en un proceso de intercambio iónico de Na^+ por Ca^{2+} (ó Mg^{2+}), pero tuvieron bien pronto que ser abandonadas al sintetizarse las resinas de intercambio iónico que presentaban frente a los silicoaluminatos mencionados muchas ventajas: más capacidad, cinética más rápida, mayor estabilidad frente al pH, etc, como hemos dicho anteriormente.

Sin embargo, cuando se avanza en los estudios de la energía atómica y sobre todo cuando se generaliza la construcción y utilización de los reactores nucleares, se plantea el problema de la separación de ciertos radionúclidos producidos en la fisión del uranio: ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{140}Ba , etc. Debido a la naturaleza especial del problema planteado, se pensó en el empleo de una de las técnicas de separación utilizadas en Química Analítica: cromatografía de intercambio iónico (desarrollo por elución y desarrollo por desplazamiento, principalmente) e inmediatamente se llevaron a cabo interesantes separaciones (343-345) por elución en columnas de resinas empleando eluyentes simples o complejantes. Pero se comprobó que las resinas perdían un notable porcentaje de su capacidad cuando la separación se llevaba a cabo en medios de intensa radiactividad. Cathers (346) comprobó que cuando una resina se irradiaba con radiación γ producida por ^{60}Co , perdía por radiolisis del 15 al 30 % de su capacidad de intercambio.

Los resultados demuestran que la disminución de capacidad depende inversamente de la velocidad de irradiación.

Aunque las resinas cambiadoras de ión se han podido utilizar en soluciones medianamente activas, ha sido necesario encontrar nuevos materiales que, sin dejar de presentar una capacidad conveniente en una gran zona de pH, sirvan además para:

- Tratamiento de agua a alta temperatura para separar impurezas y productos corrosivos (se han empleado resinas, pero refrigerando previamente el agua para -- evitar su destrucción).

- Tratamiento y acondicionamiento de agua moderadora y de refrigeración de los reactores nucleares -- de agua a presión.

- Separaciones químicas en campos de intensa radiación.

- Catálisis de las reacciones a temperatura -- elevada.

Fundándose en las propiedades de intercambio de algunos materiales inorgánicos conocidos, se ha pensado en sustituir las resinas por ellos debido a -- sus excelentes propiedades de resistencia a altas temperaturas, grandes presiones, radiaciones intensas, etc.

Es concretamente a la mitad de la --

década de los años 50 cuando comenzó a pensarse en volver a utilizar los cambiadores iónicos de naturaleza inorgánica y en 1958 se presentaron en Ginebra multitud de comunicaciones científicas sobre el tema en un "Simposio sobre la Aplicación Pacífica de la Energía Atómica". Al principio, los compuestos insolubles empleados como matrices cambiadoras estaban constituidos por Zr(IV) principalmente (347): hidróxido de circonio, molibdato de circonio, wolframato de circonio, etc. Más modernamente, el empleo de cambiadores inorgánicos se ha extendido a otras sales de cationes polivalentes ya mencionados en su momento.

I.4 - Objeto del presente trabajo

Al iniciar nuestras experiencias in tentamos la realización de un estudio completo de las -- propiedades cambiadoras del fosfato de circonio en medios exclusivamente semiacuosos.

Para ello hemos creído necesario co menzar por la síntesis del producto, empleando la técnica de precipitación cinéticamente controlada a fin de evitar los inconvenientes que siempre presenta la preparación, -- por precipitación de cationes altamente cargados (catio- nes polivalentes) y por lo tanto extremadamente ácidos, debido a su impurificación, principalmente por adsorción, merced a la gran actividad superficial típica de los sólidos gelatinosos.

A continuación llevaremos a cabo el estudio analítico del producto obtenido, mediante dos métodos principalmente: métodos químicos clásicos y métodos instrumentales; mediante los métodos químicos clásicos es tudicaremos la relación P/Zr y mediante métodos instrumen- tales, fisico-químicos y físicos, la pureza y estructura - química, así como la estabilidad térmica de la matriz cam biadora obtenida.

Se llavará a cabo el estudio de las leyes generales de los cambiadores así como de las isotermas de intercambio.

Intentaremos cubrir un estudio prácticamente exhaustivo de las propiedades cambiadoras del fosfato de circonio. Para ello empezaremos por llevar a cabo el estudio de la curva de neutralización de una suspensión del producto en agua, el estudio de la capacidad aparente de intercambio en función del pH, el estudio de la cinética de equilibrio en medios exclusivamente semiacuosos (hidroorgánicos), el estudio de la variación de coeficientes de reparto de las especies $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$ y $Ba(II)$, tanto en medios simples como complejantes, en medios semiacuosos, sobre el cambiador tanto en su forma ácida como amónica intercambiable.

Para finalizar llevaremos a cabo un estudio experimental de la separación de los cationes -- mencionados con anterioridad, mediante la elución en microcolumnas de fosfato de circonio, empleando eluyentes simples y complejantes, procediendo de manera sistemática, es decir, fijando cada catión individualmente y eluyéndolo -- con el sistema eluyente apropiado, para realizar, después, la elución conjunta de las mezclas formadas por dos o -- más especies estudiadas.

Incluiremos en esta memoria una par
te teórica bastante extensa constituida por estudios pre
vios relativos a las condiciones en que han de realizarse
las experiencias, y poniendo de manifiesto los mecanismos
teóricos que rigen los fenómenos estudiados.

I.5 - Estado actual de las investigaciones sobre el empleo de PZr en intercambio iónico. Utilización de disolventes no acuosos.

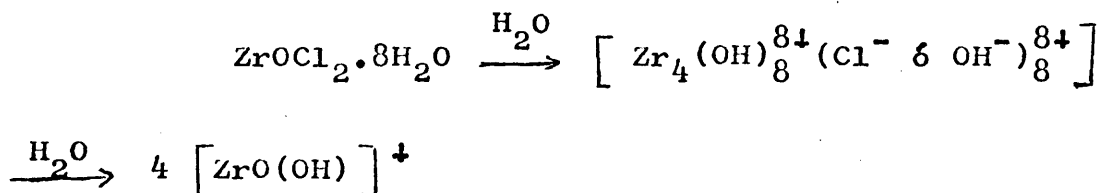
Los primeros estudios realizados sobre PZr fueron relativos a productos amorfos (10-12,365). En los últimos años han tomado importancia, sin embargo, - las formas semicristalinas y cristalinas, aunque las aplicaciones del producto amorfo son todavía de gran interés.

La preparación de adsorbentes gelatinosos amorfos se lleva a cabo de la forma usual, es decir, mezclando soluciones de Zr con ácido fosfórico a temperatura ambiente. De acuerdo con las condiciones de preparación se obtienen productos con diferentes relaciones P/Zr, desde 0.5 a 2.1 (10,153,366,367). Se consiguió un producto granular por enfriamiento del gel a -22°C (368,369). El tratamiento térmico del producto amorfo con ácido fosfórico (370-372) o a reflujo con ácido fosfórico 2.5 M - (10,371,373-375) conduce a la formación de productos cristalinos o semicristalinos, respectivamente. En el último caso, fue preparada la fase cristalina del llamado α -PZr, correspondiente a la fórmula $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Zr}\cdot\text{H}_2\text{O}$. El mismo compuesto resultó después de la evaporación de soluciones - de la sal adecuada de Zr con ácido fluorhídrico (376). Las fases β y γ , correspondientes a $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Zr}$ y $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Zr}\cdot\cdot\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectivamente, fueron preparadas mediante reflujo de soluciones de Cl_2ZrO con $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$ en ClH 3M.

La composición de productos amor---
 fos o poco cristalinos se interpreta principalmente en -
 términos de compuestos para los que la razón P/Zr es va-
 riable, de forma que según sea su valor se puede atribuir
 a las hipotéticas fórmulas siguientes: $(\text{PO}_4)(\text{OH})\text{Zr}$,-----
 $(\text{PO}_4\text{H})\text{ZrO}$, $(\text{PO}_4)_4\text{Zr}_3$, $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Zr} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{PO}_4\text{H})\text{Zr}-(\text{PO}_4\text{H}_2)(\text{OH})$
 (370, 371, 377).

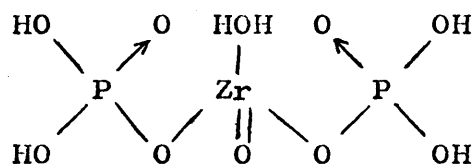
La hidrólisis del cambiador está --
 estrechamente ligada a su estructura. La tendencia a hi -
 drolizarse disminuye del PZr amorfo al cristalino (378, -
 379). La estabilidad de la forma H^+ del PZr amorfo respecto
 to al fosfato aumenta al descender la razón P/Zr (153, --
 380). La estabilidad aumenta en presencia de iones, en el -
 siguiente orden: $\text{Li} < \text{Na} < \text{Ag} < \text{K} < \text{Rb} < \text{NH}_4^+ < \text{Cs}$.

Uno de los compuestos más conocidos
 de Zr(IV) es el $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ soluble en agua donde, según -
 Blumenthal (381), se producen las siguientes reacciones:



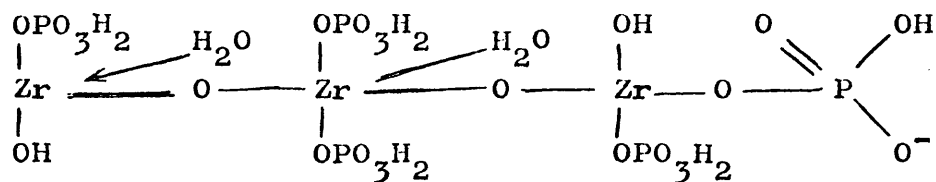
De acuerdo con Johnson y Kraus (382)
 los grupos $\text{ZrO}(\text{OH})^+$ se polimerizan en solución clorhídrica
 formando trímeros y tetrámeros. Por adición de oxiclo-
 ruro de circonio a una solución de ácido ortofosfórico,

Blumenthal (383) obtiene un compuesto bastante insoluble que después de lavado y secado a 110°C tiene la siguiente composición: $\text{ZrO}_2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y en solución es un ácido de estructura



Prosper (367) con un monocromador de Guinier y empleando la raya K_{α} del Cu, así como por difracción de electrones, ha estudiado la estructura de un fosfato de circonio preparado por él de forma clásica, - viendo que era amorfo con un débil principio de organización.

Baetslé y Pelsmaekers (384) han estudiado lo mismo mediante rayos X y vieron que la estructura coincidía con la obtenida por estudios químicos clásicos. Dichos autores proponen la siguiente estructura:



siendo el peso molecular de la cadena unidad 877.6. Según la estructura dada, se pueden intercambiar un máximo de - cuatro iones Hidrógeno, correspondientes a los cuatro --- grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$, y dos iones Hidrógeno de los grupos OH, - por cadena unidad.

Se han estudiado de forma bastante-intensa los cambios que se producen en los productos de-PZr por calentamiento (155,367,385). El $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{Zr}$ se obtuvo calentando a 130°C (386,387). La pérdida de agua constitucional y de formación de los grupos pirofosfato se produce a partir de 180°C (387,388). A 200°C se pierde un 13.8 % de la capacidad total, por aumento del número de enlaces rotos, produciéndose también variaciones en la selectividad (367,388-391). No se observó condensación, en condiciones similares, de los productos cristalinos y semicristalinos, bajo presión de autoclave a 270°C. Sin embargo, se comprobó la formación de $(\text{PO}_4)_4\text{Zr}_3$ en el caso del producto amorfo (379,392,393). A 450°C la capacidad de las muestras cristalinas ha descendido al 58.8 % del valor inicial (387) y a 550°C se forma $\text{P}_2\text{O}_7\text{Zr}$ (386). El PZr cristalino en forma K^+ se convierte en $(\text{PO}_4\text{K})_2\text{Zr}$ después de calcinar a 1000°C. Las formas aniónicas se descomponen a temperaturas elevadas y se crea la forma H^+ pura (394, 395).

Las propiedades de adsorción de ambos PZr, amorfo y cristalino, han sido extensamente estudiadas por muchos autores, sobre todo en lo que respecta a los cationes metálicos alcalinos.

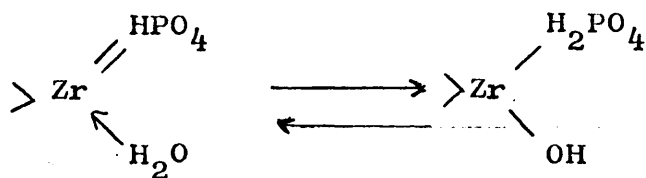
Los PZr amorfos son cambiadores catiónicos ideales, sobre todo los de razón P/Zr elevada -- (≈ 1.5) (396). La capacidad aumenta con esa razón. Es de --

suponer, a partir de las curvas de valoración, que en los geles existen tantos grupos ácidos monobásicos como dibásicos (366, 371, 397, 398). El fenómeno de adsorción está directamente ligado al contenido en agua de los adsorbentes. Ahrlund (390) confirmó que la afinidad del PZr amorfo para la adsorción de Cs aumenta considerablemente cuando los geles se deshidratan hasta un mol de agua por mol de Zr. Algo similar, pero menos marcado, se produce para el Na (155, 372). La selectividad para K, Rb y Cs es bastante mayor que para Li, Na y Ag y aumenta con el contenido en P del adsorbente (396, 399). La adsorción del Cs se ve poco influida por el aumento de la temperatura (107) y el fenómeno de difusión es el factor decisivo para el intercambio (400). El proceso de intercambio es, por lo tanto, más complicado que un simple intercambio iónico y han de tenerse en cuenta los cambios estructurales en el adsorbente durante el proceso de adsorción (379).

Se han encontrado fenómenos muy interesantes al estudiar la adsorción sobre α -PZr (401, 402).

Las medidas cinéticas realizadas -- por Nancollas y col. (403) llevan a la conclusión de que el proceso de intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ se rige por la razón de difusión de los iones a través de las partículas del cambiador. Los coeficientes de difusión de los metales alcalinos disminuyen en el orden $\text{K} > \text{Na} > \text{Li}$ (404).

Clearfield ha presentado un detallado mecanismo de intercambio para el PZr cristalino. Aun - que la existencia de dos formas tautómeras (386)



o la formación de diferentes grupos funcionales en fun - ción del pH (371) puede emplearse para explicar el fenó - meno de adsorción, se comprobó que el modelo basado en las propiedades de la estructura cristalina del PZr era el é más exacto.

La selectividad de los PZr hacia -- los cationes bivalentes es bastante baja (396,397). La mayor adsorción se da para Sr^{2+} a temperatura elevada (107). Los cationes Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} son adsorbidos aproxi - madamente en igual extensión, y sus afinidades no son muy diferentes a la del Sr^{2+} (372). El UO_2^{2+} se adsorbe fácil - mente a altas temperaturas sobre PZr amorfo (405). Se comprobó que la adsorción del Sr era independiente de la -- fuerza iónica y que los coeficientes de interdifusión -- permanecían constantes (404).

El Cr^{3+} se adsorbe sobre PZr amorfo un poco más que los iones bivalentes, mientras que se en - contró que la afinidad hacia el Fe^{3+} era extremadamente -

alta. La adsorción de este ión no es una simple reacción de intercambio, sino más bien un proceso que involucra la introducción de Fe^{3+} en la matriz del adsorbente (372). Se encontraron pequeñas diferencias en la selectividad de adsorción sobre PZr amorfo para Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+} , Ce^{3+} y Eu^{3+} a 75°C (380, 396). Algunos cationes polivalentes como U^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , et, son adsorbidos irreversiblemente, debido probablemente a la precipitación de los correspondientes fosfatos durante el proceso de adsorción (379, 392, 396, -- 397, 406). En el caso de la adsorción de UO_2^{2+} sobre PZr -- cristalino se ha probado mediante rayos X la formación de la fase $\text{PO}_4\text{HUO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (379, 392). De forma similar, la relativamente fuerte adsorción de WO_4^{2-} y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ sobre PZr amorfo puede explicarse por interacción química entre tales aniones y el grupo fosfato (407). Se ha estudiado la termodinámica de intercambio para varios sistemas sobre diferentes tipos de fosfato de circonio (393, 398, 408, 409, 410). Por lo general, la energía libre varía, siendo más positiva de los productos amorfos a los cristalinos (para el mismo sistema) lo que indica ser más o menos favorable al intercambio. La energía libre varía para el intercambio H^+ -ión metálico (410) en función del radio del catión entrante. Esto se interpreta en términos de un aumento de distorsión de la matriz cambiadora por el tamaño del ión entrante.

A pesar de que el PZr ha sido el más intensamente estudiado de todos los cambiadores inorgánicos

cos de este tipo, todavía aparecen nuevos campos para su aplicación.

El conocimiento de las selectividades (411-413) y secuencias de afinidad es útil para una evaluación aproximada de las posibilidades de separación. Las secuencias de afinidad pueden resumirse como sigue: PZr amorfo - $Cs > Rb \gg K > Na$ (367), $Cs > Rb > Eu^{3+} > Sr^{2+}$ (398) $Co < Ni < Cu > Zn$ (372), $Ce > Y > Cr$ (372) y $Cf > Eu > Cm > Am > Ce$ (380); PZr cristalino - $Sr \gg UO_2 \gg Ce > Na > Cs$ (414); - PZr semicristalino - $Li < K < H < Cs$ (410).

Se han descrito las siguientes aplicaciones prácticas de separación: purificación de refrigerantes de reactores (415), descontaminación de D_2O (107), descontaminación de aguas residuales radiactivas (416), etc.

Hacia 1960 G. Alberti (417) encontró que el poder de intercambio del PZr era de un 94 a 99 % para el caso de los cloruros de Ce, Rb y K y de un 60 % - para el cloruro de Li disuelto en acetamida fundida, ácido fenilacético, hidroquinona, manitol y 2-naftol. El PZr - empleado se había mantenido a 50°C durante 24 horas para secarlo, y se había pulverizado después.

En 1965 Lekomkim y Alekseev-Skaya - (418) presentaron un trabajo en el que empleaban los fos

fatos como cambiadores iónicos. Estudiaron la adsorción de diversos cationes sobre el fosfato de Ca y se comprobó que el más fácil y enteramente adsorbido era el $Zr(IV)$ seguido de $Ni(II)$ y $Hg(II)$, que se adsorben con dificultad y $Mg(II)$ y alcalinotérreos que no se adsorben.

Ese mismo año, Tikvyi y Glukhova (419) presentaron un estudio sobre las propiedades de intercambio en sales fundidas en el que se confirmó la afinidad, ya bien conocida, del PZr hacia Cs^+ y K^+ , al igual que en soluciones acuosas con ácidos. Se demostró que la capacidad de intercambio quedaba prácticamente constante después de fundir y lavar.

Se estudiaron las propiedades de intercambio de diversos iones sobre PZr preparado a distintas proporciones P/Zr (366) y se comprobó que si se normalizan ciertas condiciones será posible conseguir muestras que tengan unas propiedades de reproducción completa.

Se ha estudiado el efecto de la cristalinidad sobre el intercambio $NH_4^+ - H^+$ en α -PZr (420).

Se ha estudiado, asimismo, el intercambio de algunos metales divalentes de transición como Mn, Co, Ni, Cu y Zn sobre fosfato de circonio cristalino (421).

Marei y Zakarcia estudiaron (422) - los coeficientes de reparto de Sn, Sb y U sobre PZr em -- pleando disolventes inorgánicos. Observaron que los coefi- cientes de reparto obtenidos seguían el orden $Sb > Sn > U$ para el caso en que empleaban ClH como disolvente. Estu- diaron lo mismo al adicionar un disolvente orgánico y pa- ra el caso del U los valores obtenidos para los coeficien- tes de reparto iban aumentando hasta un máximo para, a ma- yores concentraciones de disolvente, descender rápidamente. El fenómeno es bastante general para todos los disolvent- es orgánicos, variando, simplemente, la posición del máximo de unos a otros. Es consecuencia del descenso de la cons- tante dieléctrica de la mezcla hidroorgánica, con lo que- seguirán la serie: acetona > n-propanol > etanol > iso-propa- nol > metanol. Sin embargo, la serie de valores obtenidos - se rige por: acetona > etanol > metanol > n-propanol > iso-p~~ro~~ panol. Esto nos demuestra que la constante dieléctrica no es el factor primordial a tener en cuenta para el caso - del U.

En cuanto al Sn, el comportamiento - de los coeficientes de reparto sigue una línea parecida - a la del U.

En el caso del Sb no se rige por una norma fija, sino que pueden aparecer pequeños máximos pa- ra volver a decrecer.

Para la separación cromatográfica de estos tres cationes, los autores recomiendan el empleo de ClH 1M pues es en ese caso cuando la diferencia entre los coeficientes de reparto es más acusada.

En nuestro estudio hemos empleado un PZr semicristalino preparado por precipitación cinéticamente controlada (423,424) y seco a 110°C lo que le confiere unas buenas propiedades físico-químicas. Sobre él - se han estudiado diferentes equilibrios de intercambio - algunos de los cuales se describen en diversas publicaciones (425,426).

II- PARTE TEORICA

II.1 - Nociones fundamentales sobre el fenómeno de intercambio iónico. Parámetros más utilizados.

Los cambiadores iónicos por definición común, son sustancias sólidas insolubles portadores de cationes o aniones intercambiables. Estos iones pueden intercambiarse de forma estequiométrica con otros iones del mismo signo cuando el cambiador se pone en contacto con la solución del electrolito. Los portadores de cationes intercambiables se denominan cambiadores catiónicos, y los portadores de aniones intercambiables, cambiadores aniónicos. Ciertas sustancias son capaces de intercambiar cationes y aniones por lo que se denominan cambiadores iónicos anfóteros.

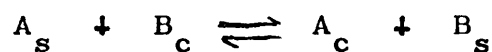
Una reacción de intercambio iónico es la que se produce cuando se ponen en contacto un sólido que contiene iones móviles en su interior (cambiador) y una disolución de un electrolito que tiene iones del mismo signo que los del sólido. Estos sólidos pueden ser de naturaleza orgánica o inorgánica. Los primeros únicamente son artificiales, mientras que los segundos pueden ser naturales o artificiales.

En un equilibrio de intercambio iónico, por tanto, un ión, ya sea positivo o negativo, entra a través de los canalículos y poros de la matriz cambiado-

ra, insertándose en los lugares activos, sustituyendo a -- los iones que los ocupaban, que salen al exterior hasta -- conseguir que el sistema permanezca eléctricamente neu-- tro.

Los equilibrios de intercambio es-- tán regidos por una magnitud que se ha llamado constante de intercambio o coeficiente de selectividad.

Cuando un cambiador en forma A (don- de A es un ión arbitrario) es colocado en el seno de una solución de un electrolito BX, los iones A pasarán desde el cambiador a la solución y los iones B de la solución al interior del cambiador (A y B son especies del mismo signo), es decir, se produce un intercambio de iones. Des-- pués de un cierto tiempo se alcanza el equilibrio de in-- tercambio iónico con lo que tanto el cambiador como la -- solución contienen ambas especies e $\Delta G = 0$, teniéndose



Este equilibrio se puede seguir --- por una magnitud que se expresa como

$$K_{A/B}^0 = \frac{a_{Ac}^+ \times a_{Bs}^+}{a_{As}^+ \times a_{Bc}^+} \quad (I)$$

que es una magnitud termodinámica donde intervienen acti-- vidades. Sin embargo, en Química Analítica se suelen em -- plear concentraciones, por lo que la relación de concentra--

ciones tendrá el siguiente valor

$$K_{A/B} = \frac{A^+/c \times B^+/s}{A^+/s \times B^+/c} \quad (II)$$

Es muy fácil, en algunos casos, relacionar la constante termodinámica (I) con la constante aparente (II). Se consigue introduciendo los factores de actividad

$$K_{A/B}^0 \frac{A^+/c \gamma_{A_c}^+ \times B^+/s \gamma_{B_s}^+}{A^+/s \gamma_{A_s}^+ \times B^+/c \gamma_{B_c}^+} = K_{A/B} \times \frac{\gamma_{A_c}^+ \times \gamma_{B_s}^+}{\gamma_{A_s}^+ \times \gamma_{B_c}^+} \quad (III)$$

Se pueden determinar los factores γ de los iones en disolución, pero es muy difícil calcular el valor de los mismos en el cambiador, ya que en su interior, los iones forman una disolución muy concentrada, en la que los iones de un mismo tipo ocupan una posición fija. Si los dos iones en competencia tienen cargas diferentes, el valor de la concentración dependerá en gran forma de la fuerza iónica de la disolución. Sin embargo, si los dos iones tienen la misma carga, no se obtendrán grandes errores al no tener en cuenta los factores de actividad.

En la expresión (III) comprobamos que la constante aparente de intercambio depende de la fuerza iónica, pero es también función de la proporción

de A y B en la disolución o lo que es igual, de la composición iónica del cambiador. Por tanto, sería interesante conocer la constante de intercambio intrínseca, independiente tanto de la fuerza iónica como de la composición del cambiador.

Podemos escribir, por otra parte:

$$K'_{A/B} = \frac{[A^+]_c \times [B^+]_s \gamma_{B_s^+}}{[A^+]_s \times [B^+]_c \gamma_{A_s^+}} =$$

$$= \frac{[A^+]_c \times [B^+]_s}{[A^+]_s \times [B^+]_c} \times \frac{\gamma_{B_s^+}}{\gamma_{A_s^+}}$$

ya que $\gamma_{A_s^+}$ y $\gamma_{B_s^+}$ son muy difíciles de calcular.

Tomando logaritmos:

$$\log K^0_{A/B} = \log K'_{A/B} + \log \frac{\gamma_{B_s^+}}{\gamma_{A_s^+}}$$

Aplicando la ecuación de Gibbs - Du

hem se demuestra que

$$\log K^0_{A/B} = \int_{y=0}^{y=1} \log K'_{A/B} \times dy$$

siendo y la proporción de cambiador en forma B^+ y $(1-y)$ la proporción de cambiador en forma A^+ .

Puesto que $K'_{A/B}$ varía con la composición del cambiador, $K^0_{A/B}$ es la media de la constante aparente $K'_{A/B}$, como se puede apreciar en la figura 1. Por

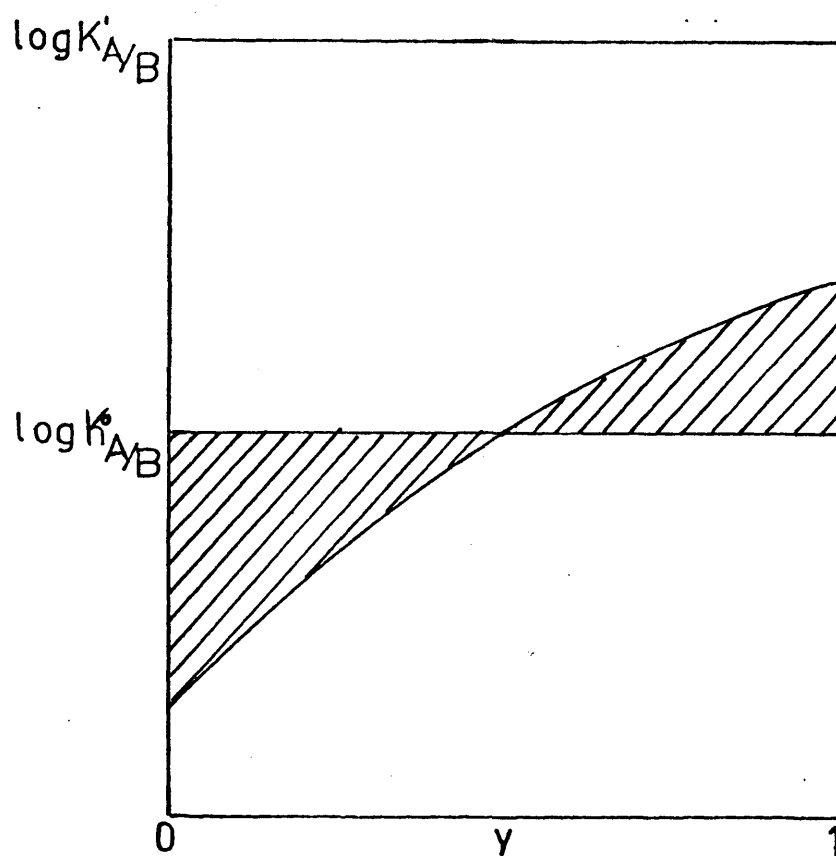


FIG.1 - Constante termodinámica
de intercambio de iones

lo tanto, $K^0_{A/B}$ no depende de la composición de la matriz cambiadora y es el valor que se puede encontrar en la bibliografía.

Por todo ello, la expresión de más utilidad es la que hemos denominado coeficiente de selectividad, en la que entran en juego las concentraciones -- analíticas, relativamente fáciles de calcular.

Para lograr entender mejor el equilibrio de intercambio iónico, se puede hacer una representación gráfica del mismo, para lo que seguimos considerando la misma reacción de intercambio expuesta anteriormente. Podemos hacer las siguientes consideraciones:

$$\begin{aligned} & /A^+/_c + /B^+/_c = \text{concentración inicial de } B^+ \text{ en la } - \\ & \text{matriz cambiadora, que es la capaci-} \\ & \text{dad equivalente de la misma, } C_{eq} \\ & /A^+/_s + /B^+/_s = \text{concentración de } A^+ \text{ en la solu ---} \\ & \text{ción, } C_o \end{aligned}$$

Cuando se alcanza el equilibrio, llamamos x a la fracción de A^+ en la solución e y a la proporción de A^+ en la matriz cambiadora. Las fracciones iónicas de B^+ son, $1-x$ y $1-y$, respectivamente.

Teniendo en cuenta la ecuación (II), podemos obtener la siguiente relación:

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]/_c \times [B^+]/_s}{[A^+]/_s \times [B^+]/_c} = \frac{y}{x} \times \frac{1-x}{1-y} \quad \text{para cual --}$$

quier valor de C_{eq} y C_o .

Podemos representar gráficamente en un diagrama cuadrado y en función de x para valores entre 0 y 1, con lo que se obtiene una curva por encima de la diagonal, llamada curva de reparto, y que corresponde a la figura nº 2.

El punto representativo en la curva de equilibrio de un sistema dado, se determina por los valores de las cantidades de los iones A^+ y B^+ en la solución y el cambiador.

En el caso de que los iones intercambiados A^+ y B^+ posean cargas diferentes (1 y 2 por ej) siendo x e y las proporciones en equivalentes iónicos, tendremos:

$$K_{A/B} = \frac{[A^+]^2/_c \times [B^+]^2/_s}{[A^+]^2/_s \times [B^+]^2/_c} = \frac{y^2}{x^2} \times \frac{1-x}{1-y} \times \frac{C_{eq}}{C_o}$$

La curva representativa depende del valor de C_o y se puede comprobar que de dos iones con di

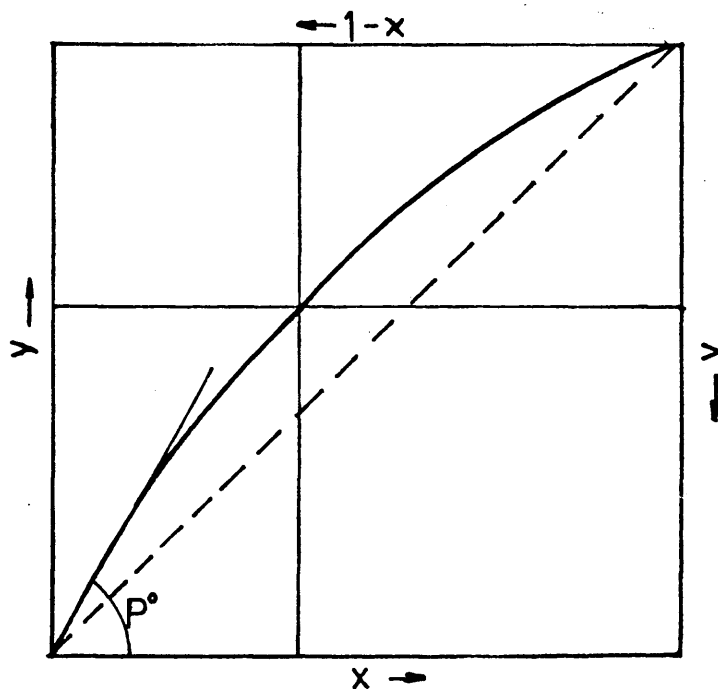


FIG.2 - Representación gráfica del intercambio de dos iones A y B entre una matriz cambiadora y una solución.

$1-x$ - Proporción de B en la solución

x - Proporción de A en la solución

$1-y$ - Proporción de A en la matriz

y - Proporción de B en la matriz

ferente carga, la matriz cambiadora fija preferentemente el de carga más elevada si la solución exterior es diluida y, por el contrario, si es concentrada fija con preferencia el de menor carga. Existe un valor de concentración total en solución para el que el reparto de los dos iones es sensiblemente igual.

La representación gráfica proporciona un método bastante exacto para controlar los fenómenos experimentales en condiciones determinadas, así como las previsiones de su posible aplicación.

Una magnitud más importante que la constante de intercambio o el coeficiente de selectividad es el coeficiente de reparto, magnitud central de nuestras medidas experimentales, fácilmente accesible.

El coeficiente de reparto se define como la relación entre la concentración del catión a estudiar fijado por el cambiador, y la concentración del mismo en solución, cuando se ha alcanzado el equilibrio:

$$P_A = \frac{[A^+]_c}{[A^+]_s}$$

Relacionando esta ecuación con la (III) se obtiene:

$$K_{A/B} = \frac{A^+ /_c \times B^+ /_s}{A^+ /_s \times B^+ /_c} = P_A \times \frac{B^+ /_s}{B^+ /_c}$$

por lo que:

$$P_A = K_{A/B} \frac{B^+ /_c}{B^+ /_s}$$

El coeficiente de reparto, pues, está relacionado con la constante aparente de intercambio y - con las concentraciones del ión antagonista en el cambiado y en la disolución.

Para los cálculos es más fácil definir el coeficiente límite de reparto P_A^0 . Por ej., para el ión A^+ , el coeficiente límite de reparto se da cuando la proporción del ión en la mezcla es infinitamente pequeña, es decir, cuando se tienen trazas de A^+ diluidas con B^+ . - En la práctica, el coeficiente límite de reparto es válido únicamente en el dominio de linealidad de la curva de reparto, es decir, en las proximidades del origen, cumpliéndose:

$$A^+ /_s \ll B^+ /_s \text{ y } B^+ /_s \simeq C_0$$

$$A^+ /_c \ll B^+ /_c \text{ y } B^+ /_c \simeq C_{eq}$$

de donde

$$P_A^0 \simeq K_{A/B} \times \frac{C_{eq}}{C_0}$$

siendo $K_{A/B}$ la constante aparente, C_{eq} la capacidad total equivalente del cambiador y C_0 la concentración del ión-antagonista B^+ en la disolución, que es también una constante conocida.

Estos razonamientos son aplicables -- con mucha aproximación al caso de los cambiadores de tipo orgánico o resinas cambiadoras. Sin embargo en el caso -- del empleo de cambiadores iónicos de naturaleza inorgánica, los mecanismos de intercambio son algo diferentes y -- bastante más complicados.

Es muy importante tener en cuenta -- que las reacciones químicas, sobre todo las reacciones de formación de complejos, pueden modificar los equilibrios -- de intercambio iónico y por lo tanto se pueden introducir nuevas posibilidades para la separación de cationes.

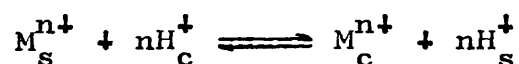
Vamos a considerar, por ej., un cambio -- dor y dos cationes que, en el equilibrio, se reparten entre la matriz cambiadora y la disolución. Si añadimos a la -- misma un reactivo complejante que no penetre en el cambio -- dor, el catión complejado se encuentra retenido en la -- solución exterior por lo que su afinidad aparente ha disminuido y el reparto se puede hacer entonces en favor del otro catión que no está complejado.

De una manera general, se puede decir

que la introducción de un compuesto químico que reacciona con unos iones intercambiables, modifica en gran manera - los equilibrios de intercambio iónico en los que intervienen dichos iones.

En el caso de cambiadores a base de Zr(IV) como fosfatos, wolframatos, molibdatos, etc, que pueden estar formados a base de una red de átomos de Zr(IV) unidos a grupos $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{WO}_4\text{H}$ ó $-\text{MoO}_4\text{H}$ y a grupos OH^- , es necesario tener en cuenta tanto las reacciones de formación de complejos, que se pueden producir en la disolución exterior, como en el interior del cambiador.

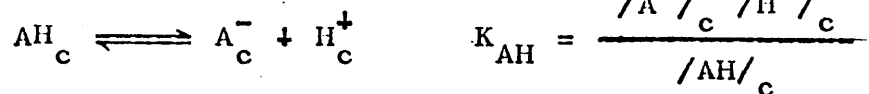
Podemos estudiar esto aplicado a un caso general como puede ser el equilibrio entre un cambiador de este tipo y el catión M^{n+} en solución acuosa. El - equilibrio de intercambio principal será:



Como el cambiador está formado por- grupos fosfato e hidroxilo, simultáneamente se cumplen los siguientes equilibrios



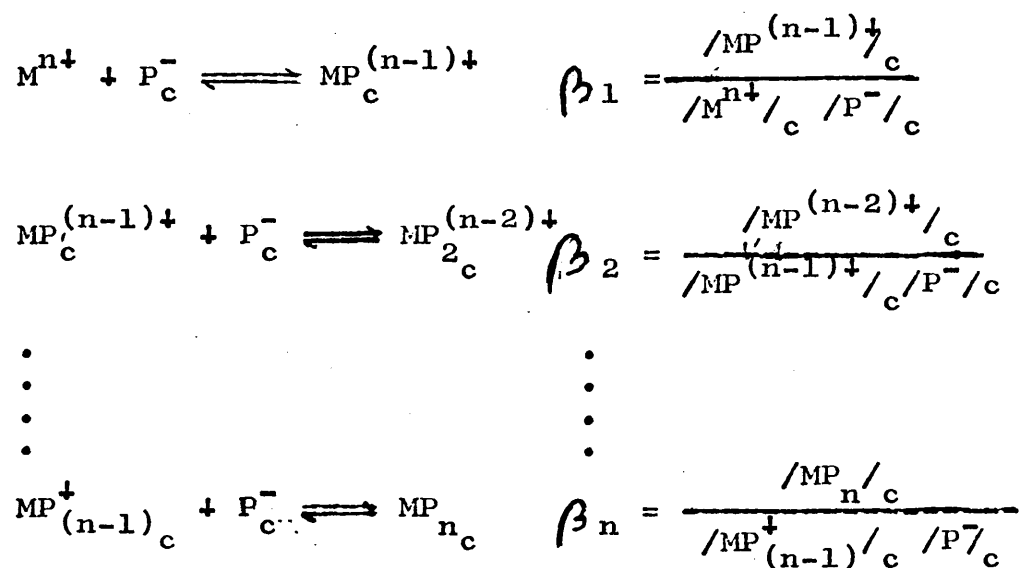
que es el correspondiente a la disociación del grupo fosfórico,



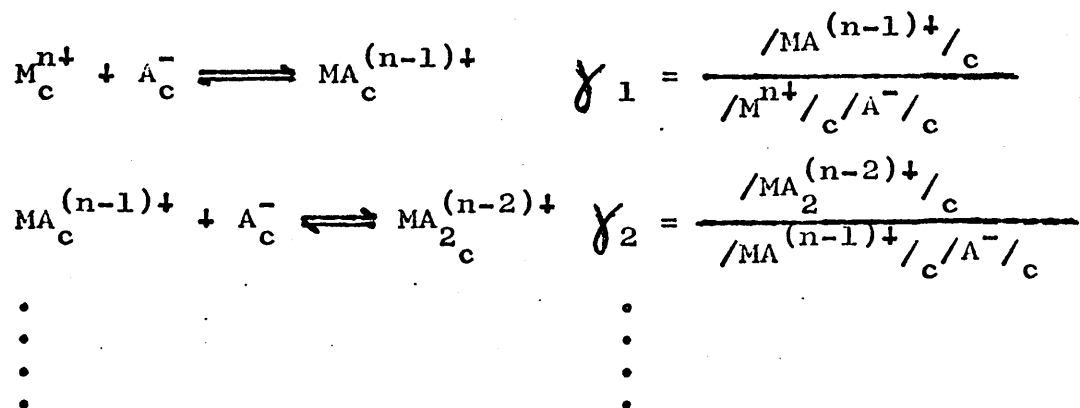
que corresponde a la disociación del grupo hidroxilo.

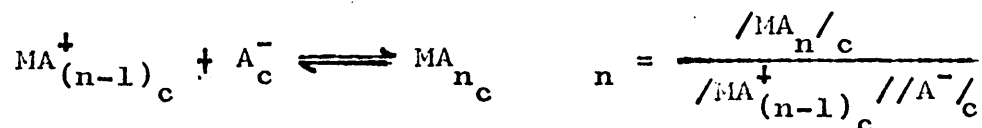
(Para simplificar notaciones prescindimos de poner las cargas correctamente).

Como en el equilibrio el catión M^{n+} entra en el interior del cambiador, se pueden producir -- equilibrios de formación de complejos entre éste y los -- grupos fosfato o hidroxilo:



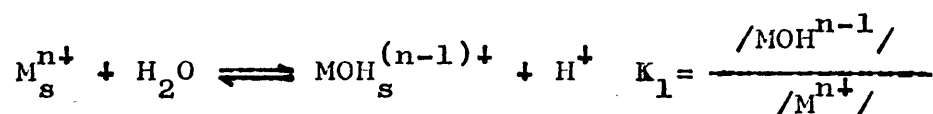
correspondientes a la formación de complejos en el interior del cambiador





equilibrios de formación de complejos entre el catión M^{n+} y el grupo hidroxilo (representado simbólicamente)

Por otra parte el catión M^{n+} en disolución puede formar complejos con el agua o un complejante X^{m-} según los siguientes equilibrios:



En cuanto a las concentraciones, podemos establecer las siguientes ecuaciones:

$$[M^{n+}]_c^T = [M^{n+}]_c + [MP^{n-1}]_c + \dots + [MP]_c + \dots + [MA_n]_c$$

que es la concentración total del catión M^{n+} en el interior del cambiador, especificando todas las formas posibles.

$$[M^{n+}]_c^T = [M^{n+}]_s + [MOH^{(n-1)+}]_s + [MX^{n-m}]_s$$

El equilibrio principal se regirá por una constante aparente condicional en la que se tie-

nen en cuenta todas las reacciones posibles.

$$K'_{nH}^M = \frac{[M^{n+}]_c^T [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s^T [H^+]_c^n} \quad (IV)$$

y por una magnitud llamada coeficiente límite condicio -
nal de reparto si la concentración de M^{n+} es muy pequeña
y, si es apreciable, coeficiente condicional de reparto

$$P_M^{o'} = \frac{[M^{n+}]_c^T}{[M^{n+}]_s^T} \quad (V)$$

Tanto la ecuación (IV) como la (V) -
pueden relacionarse con las magnitudes termodinámicas:

$$\begin{aligned} K'_{nH}^M &= \frac{[M^{n+}]_c^T [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s^T [H^+]_c^n} = \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} \frac{\alpha_{Mc}}{\alpha_{Ms}} \frac{[H^+]_s^n}{[H^+]_c^n} = \\ &= \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} \frac{[H^+]_s}{[H^+]_c} \times \frac{\alpha_{Mc}^M}{\alpha_{Ms}^M} = K_{nH}^M \frac{\alpha_{Mc}^M}{\alpha_{Ms}^M} \end{aligned}$$

Siendo K_{nH}^{oM} la constante termodinámi -
ca del intercambio $M^{n+} - H^+$ y α_{Mc}^M , α_{Ms}^M , los coeficien -
tes de Schwarzenbach de distribución de las diferentes -
especies de M^{n+} en las fases sólida y líquida, respectiva -
mente.

De igual forma, podemos expresar el -
coeficiente límite condicional de reparto del catión M^{n+}

entre el cambiador y la solución como:

$$P_H^{o'} = \frac{[M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c + \dots + [MP_n]_c + [MA^{(n-1)+}]_c + \dots + [MA_n]_c}{[M^{n+}]_s + [MOH^{(n-1)+}]_s + [MX^{(n-1)+}]_s}$$

y despejando las concentraciones de las ecuaciones correspondientes,

$$P_H^{o'} = \frac{[M^{n+}]_c (1 + \beta_1 [P^-]_c + \dots + \beta_n [P^-]_c^n + \gamma_1 [A^-]_c + \dots + \gamma_n [A^-]_c^n)}{[M^{n+}]_s (1 + \frac{K_1}{[H^+]_s} + \frac{[X^{m-}]}{K_2})}$$

$$= \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} \times \frac{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [P^-]_c^i + \sum_{j=1}^N \gamma_j [A^-]_c^j}{(1 + \frac{K_1}{[H^+]_s} + \frac{[X^{m-}]}{K_2})} \quad (VI)$$

Sabemos que la relación $\frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s}$ es

el coeficiente límite de reparto y puede sustituirse en función de la constante aparente, de la concentración de H^+ en el cambiador y del pH de la disolución. Así:

$$K_{nH}^{oM} = \frac{[M^{n+}]_c [H^+]_s^n}{[M^{n+}]_s [H^+]_c^n}$$

$$P_M^o = \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} = K_{nH}^{oM} \frac{[H^+]_c}{[H^+]_s}$$

Sustituyendo en (VI)

$$P_M^O = K_{nH}^{OM} \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \frac{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [P^-]_c^i + \sum_{j=1}^n \gamma_j [A^-]_c^j}{1 + \frac{K_1}{[H^+]_s} + \frac{[X^{m-}]}{K_2}}$$

expresión bastante complicada que, sin embargo, se puede simplificar realizando algunas consideraciones.

En primer lugar, supondremos que la concentración de M^{n+} es pequeña tanto en fase sólida como líquida y que la concentración de H^+ en el cambiador es -- prácticamente igual a la capacidad total del cambiador. Así mismo, se desprecian los complejos en el cambiador que posean $j \geq 2$ e $i \geq 2$, por lo que tendremos:

$$[M^{n+}]_c^T = [M^{n+}]_c + [MP^{(n-1)+}]_c + [MA^{(n-1)+}]_c =$$

$$[M^{n+}]_c (1 + \beta_1 [P^-]_c + \gamma_1 [A^-]_c)$$

Por otra parte podemos considerar -- que C_P^T y C_A^T son las capacidades totales equivalentes respecto a A y a P, por lo que:

$$C_P^T = [P^-]_c + [PH]_c = [P^-]_c \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{PH}} \right)$$

$$[P^-]_c = \frac{C_P^T}{1 + \frac{[H^+]_c}{K_{PH}}} \quad \text{y sustituyendo,}$$

$$/M^{n+}/_c^T = /M^{n+}/_c (1 + \beta_1 \frac{C_P^T}{1 + \frac{/H^+/_c}{K_{PH}}} + \gamma_1 /A^-/_c) =$$

$$= /M^{n+}/_c (a + \gamma /A^-/_c \quad (VII)$$

ya que C_P^T , $/H^+/_s$ y K_{PH} son constantes.

Tambien podemos hacer

$$C_A^T = /A^-/_c + /AH/_c + /MA^{(n-1)+}/_c =$$

$$= /A^-/_c (1 + \frac{/H^+/_c}{K_{AH}} + \gamma_1 /M^{n+}/_c) =$$

$$= /A^-/_c (b + \gamma /M^{n+}/_c) , \text{ de donde:}$$

$$/A^-/_c = \frac{C_A^T}{b + \gamma /M^{n+}/_c} \quad (VIII)$$

Sustituyendo en la expresi3n del --
coeficiente l3mite de reparto:

$$P_M^{o'} = K_{nH}^{oM} \left(\frac{/H^+/_c}{/H^+/_s} \right)^n \frac{a + \frac{C_A^T}{b + \gamma /M^{n+}/_c}}{\alpha_{Ms}}$$

Si se emplean peque1as concentraciones de M^{n+} , se pueden considerar varios t3rminos constantes, quedando la expresi3n como:

$$P_M^{O'} = K_O \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n, \text{ donde}$$

$$K_O = K_{NH}^{OM} \frac{a + \frac{C_A^T}{b + \gamma [M^{n+}]_c}}{\alpha_{Ms}}$$

En la práctica se pueden dar varios casos:

a - $[M^{n+}]_c^T < C_A^T$ y suponiendo γ grande, se cumple ---
 $[M^{n+}]_c^T = [MA^{(n-1)+}]_c$, por lo que de las ecuaciones (VII)
 y (VIII) se obtiene

$$[M^{n+}]_c^T = [MA^{(n-1)+}]_c$$

$$C_A^T = [A^-]_c + [AH]_c + [M^{n+}]_c^T, \text{ pero}$$

$$[A^-]_c + [AH]_c = C_A^T - [M^{n+}]_c^T \text{ y}$$

$[A^-]_c + [AH]_c = [A^-]_c \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{AH}} \right)$ y sustituyen-
do,

$$C_A^T - [M^{n+}]_c^T = [A^-]_c \left(1 + \frac{[H^+]_c}{K_{AH}} \right) = b [A^-]_c$$

$$[A^-]_c = 1/b (C_A^T - [M^{n+}]_c^T)$$

Sustituyendo esta concentración en-
la ecuación que nos da el coeficiente de reparto, tendre-

mos:

$$P_M^{O'} = K_{nH}^{OM} \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \frac{a + \gamma [A^-]_c}{\alpha_{Ms}} =$$

$$K = K_{nH}^{OM} \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n \frac{1}{\alpha_{Ms}} \left(a + \gamma / b (C_A^T - [M^{n+}]_c^T) \right)$$

Cuando la concentración total de M^{n+} es pequeña, según la expresión anterior, el coeficiente límite condicional de reparto es una función decreciente - de $[M^{n+}]_c^T$ (si α_{Ms} permanece constante).

b - Si $[M^{n+}]_c^T$ es del mismo orden aproximadamente - que C_A^T y no tiene un valor muy alto, podemos hacer:

$$[M^{n+}]_c^T = [M^{n+}]_c (a + \gamma [A^-]_c)$$

$$C_A^T = [A^-]_c (b + \gamma [M^{n+}]_c)$$

$$[M^{n+}]_c = \frac{[M^{n+}]_c^T}{a + \gamma [A^-]_c}$$

$$\frac{C_A^T}{[A^-]_c} = b + \gamma [M^{n+}]_c \quad y$$

$$[M^{n+}]_c = \frac{\frac{C_A^T}{[A^-]_c} - b}{\gamma} = \frac{C_A^T - b[A^-]_c}{\gamma [A^-]_c}$$

Igualando, quedaría:

$$\frac{C_A^T - b/A^-/c}{/M^{n+}/_c^T} = \frac{\gamma /A^-/c}{a + \gamma /A^-/c}$$

De esto se deduce que al aumentar $-/M^{n+}/_c^T$ disminuye el coeficiente límite condicional de reparto.

c - Por último, si $/M^{n+}/_c^T > C_A^T$ y γ tiene un valor elevado, se cumple:

$$/M^{n+}/_c^T = /M^{n+}/_c + /MP^{(n-1)1}/_c + C_A^T$$

$$/M^{n+}/_c^T - C_A^T = /M^{n+}/_c (1 + P^-/c) = /M^{n+}/_c a$$

$$/M^{n+}/_c = \frac{/M^{n+}/_c^T - C_A^T}{a}$$

$$/M^{n+}/_c^T = \frac{/M^{n+}/_c^T - C_A^T}{a} (a + \gamma /A^-/c)$$

$$\frac{a /M^{n+}/_c^T}{/M^{n+}/_c^T - C_A^T} - a = \gamma /A^-/c$$

$$\frac{a /M^{n+}/_c^T - a /M^{n+}/_c^T + a C_A^T}{/M^{n+}/_c^T - C_A^T} = \gamma /A^-/c$$

$$/A^-/_c = \frac{aC_A^T}{/M^{n+}/_c^T - C_A^T}$$

Sustituyendo en la expresión del co
ficiente límite de reparto, se tendrá:

$$P_M^{o'} = aK_{nH}^{oM} \left(\frac{/H^+/_c}{/H^+/_s} \right)^n \frac{1 + \frac{C_A^T}{/M^{n+}/_c^T - C_A^T}}{\alpha_{Ms}}$$

que se trata también de una función decreciente respecto a $/M^{n+}/_c^T$. Es decir, el coeficiente límite de reparto dismi
nuye al aumentar $/M^{n+}/_c^T$ en disolución, pero cuando esa --
concentración es suficientemente grande, se puede poner:

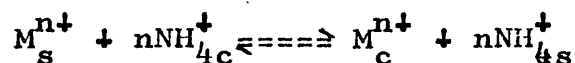
$$P_M^{o'} = aK_{nH}^{oM} \left(\frac{/H^+/_c}{/H^+/_s} \right)^n \frac{1}{\alpha_{Ms}}$$

pudiendo incluso saturarse el cambiador en forma metáli-
ca M^{n+} .

En todo lo expuesto hasta aquí, re -
salta una cuestión fundamental y es, que si la concentra-
ción del catión M^{n+} total es pequeña, el coeficiente de -
reparto es independiente de dicha concentración, siendo -
únicamente función entre otras muchas cosas de la concen-
tración de H^+ en disolución. Por lo que:

$$P_M^{o'} = K_{nH}^{oM} \left(\frac{[H^+]_c}{[H^+]_s} \right)^n$$

si el intercambio se lleva a cabo entre el catión y los iones hidrógeno contenidos en el interior del cambiador. Pero si se produce con iones amonio, tendríamos el siguiente equilibrio:



cuya constante termodinámica será:

$$K_{nNH_4}^{oM} = \frac{a_{M_c} \cdot a_{NH_4^+_s}^n}{a_{M_s} \cdot a_{NH_4^+_c}^n}$$

y con un coeficiente de reparto:

$$P_M^o = \frac{a_{M_c}}{a_{M_s}} = K_{nNH_4}^{oM} \frac{a_{NH_4^+_c}^n}{a_{NH_4^+_s}^n}$$

Cuando se expresa la constante en función de las concentraciones molares, la constante de intercambio tendrá un valor distinto, que se podrá deducir de la constante termodinámica, si se conoce, así como los factores de actividad. En efecto:

$$K_{nNH_4}^{oM} = \frac{[M^{n+}]_c \gamma_{M_c^{n+}} [NH_4^+]_s \gamma_{NH_4^+_s}^n}{[M^{n+}]_s \gamma_{M_s^{n+}} [NH_4^+]_c \gamma_{NH_4^+_c}^n}$$

y despejando el coeficiente de reparto tendremos:

$$P_M = \frac{[M^{n+}]_c}{[M^{n+}]_s} = K_{nNH_4}^{OM} \frac{\gamma_{M_s}^{n+} \gamma_{NH_{4c}}^n}{\gamma_{M_c}^{n+} \gamma_{NH_{4s}}^n} \frac{[NH_4^+]_c^n}{[NH_4^+]_s^n}$$

expresión que puede simplificarse mucho, tratándose del caso a, anteriormente mencionado. Es decir:

$$[M^{n+}]_s \ll [NH_4^+]_s \quad \text{y} \quad [M^{n+}]_c \ll [NH_4^+]_c$$

por lo que $[NH_4^+]_s \simeq C_o$ y $[NH_4^+]_c \simeq C_{eq}$, siendo C_o la concentración del catión antagonista en disolución y C_{eq} la capacidad equivalente total del cambiador. Por otra parte, $\gamma_{M_c}^{n+}$ y $\gamma_{NH_{4c}}^n$ son muy difíciles de calcular ya que las-

disoluciones en el interior de los cambiadores, tanto orgánicos como inorgánicos, están muy concentradas en la ión intercambiable. Por todo ello, podemos englobar varios términos en constantes empíricas. En efecto:

$$K_{nNH_4}^{OM} \frac{\gamma_{nNH_{4c}}^n}{\gamma_{M_c}^{n+}} \frac{[NH_4^+]_c^n}{[NH_4^+]_s^n} = \text{cte.}, \text{ por lo que}$$

$$P_M = \text{cte.} \frac{\gamma_{M_c}^{n+}}{\gamma_{NH_{4s}}^n} \frac{1}{[NH_4^+]_s^n}$$

Si las disoluciones son muy diluí -

das, se puede hacer:

$$\gamma_{M_s^{n+}} \simeq 1 \quad \text{y} \quad \gamma_{NH_4^+}^n \simeq 1$$

teniendo, finalmente

$$P_M = \text{cte.} \cdot \frac{1}{/NH_4^+/_s^n} = \text{cte.} \cdot \frac{1}{C_{o_s}^n}$$

Tomando logaritmos en esta expresión nos queda

$$\log P_M = \log \text{cte} - n \log /NH_4^+/_s$$

que es la ecuación de una recta de pendiente $\{-n\}$

En cambio, cuando las disoluciones no son diluídas es necesario tener en cuenta la influencia de la fuerza iónica, ya que ni $\gamma_{M_s^{n+}}$, ni $\gamma_{NH_4^+}^n$ son -

iguales a la unidad, sino inferiores a ella, si la fuerza iónica no es alta. Por tanto en este caso nos quedaría:

$$\log P_M^{\text{exp}} = \log \text{cte} + \log \gamma_{M_s^{n+}} - n \log \gamma_{NH_4^+} - n \log /NH_4^+/_s$$

En nuestras experiencias hemos empleado disoluciones de muy diferente fuerza iónica, por lo que al representar el logaritmo del coeficiente de reparto experimental en función de la concentración de ión amonio en disolución no se obtiene una recta de pendiente $\{-n\}$. Para tener rectas de dichas características debemos -

llevar a cabo una corrección teniendo en cuenta los factores de actividad calculados mediante la teoría de Debye-Hückel. El primer postulado de tal teoría dice: "Si los iones de un electrolito pierden sus cargas y se transforman en partículas neutras, el comportamiento de la disolución será el de una disolución diluída que obedece a las leyes de Henry". En este caso, las desviaciones del comportamiento ideal son debidas a la interacción mutua de las cargas eléctricas de los iones.

P. Debye y E. Hückel (428) han deducido una fórmula para calcular los coeficientes de actividad, estrechamente unida a la fuerza iónica, concepto introducido por Lewis y Randall (429), que definieron como:

$$\mu_m = 1/2 \sum m_j Z_j^2$$

siendo m_j la molalidad y Z_j la carga del ión considerado. Para soluciones acuosas diluídas la molalidad se confunde con la molaridad.

La fórmula deducida por Debye y Hückel es la siguiente:

$$\log f_i^{\pm} = -AZ_i^{\pm} Z_i \sqrt{\mu} = -AZ_i^2 \sqrt{\mu}$$

siendo f_i el coeficiente de actividad y A una constante para cada disolvente a una temperatura dada. Para el agua a 25°C a tiene el valor de 0.509. Por último, Z_i es la carga del ión y μ la fuerza iónica.

Es preciso hacer notar que la fórmula únicamente es aplicable para calcular los coeficientes de actividad de disoluciones cuya fuerza iónica es pequeña, es decir, para valores de $\mu < 0.02$.

Por el contrario, cuando la fuerza iónica tiene un valor $0.02 < \mu < 0.2$ es necesario emplear la fórmula:

$$-\log f_i^{\pm} = \frac{A z_i^{\pm} z_i^{\mp} \sqrt{\mu}}{1 + a_B \sqrt{\mu}} \quad (\text{IX})$$

dada por Glasstone (430) donde a tiene un valor de 10^{-8} y B es del orden de 0.325×10^8 a 0°C y 0.329×10^8 a 25°C .

Por lo tanto, la fórmula (IX) se puede reducir a la siguiente

$$-\log f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}$$

En medios un poco más concentrados es preciso añadir un término de corrección, dado por Hückel (248) y Brönsted (249) y la fórmula que hay que aplicar será:

$$-\log f_i = \frac{A z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} + c' \mu$$

donde c' es una constante deducida de los datos experi--

mentales y variable con los iones.

Harned y Owens (250) han estudiado los coeficientes de actividad del ClNH_4 entre 0.1 y 4.0 M y obtienen para C' el valor de -0.0303.

De esta manera se pueden calcular los factores de actividad de los iones en las disoluciones.

Para hacer una corrección de los coeficientes de reparto hay que tener en cuenta que los valores medidos son valores experimentales y los que se alinean según una recta de pendiente $-n$ son los termodinámicos o ideales. Para transformar los experimentales en ideales o termodinámicos, hay más que corregirlos teniendo en cuenta los factores de actividad.

Así, podemos poner:

$$\log P_M = \text{cte} - n \log / \text{NH}_4^+ /_s \quad (X)$$

**II.2 - Influencia de la constante
dieléctrica en los equili -
brios de intercambio iónico.**

Una forma de aumentar la afinidad - de una especie química por un cambiador, tanto orgánico - como inorgánico, consiste en favorecer la entrada en su - interior de la especie, ya sea aumentando la estabilidad - del complejo formado con el grupo funcional correspon -- diente o la del par iónico en disolución. La formación -- del complejo se favorece añadiendo el complejante corres pondiente y, eventualmente, llevando el pH a un valor apro piado, o bien manejando la constante dieléctrica de la so lución para estabilizar las asociaciones iónicas, añadien do, por lo general, un disolvente orgánico que, al formar - una mezcla semiacuosa rebaja debidamente el valor de la - constante dieléctrica del medio.

En nuestro trabajo hemos llevado a cabo el estudio de las afinidades de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} por el fosfato de circonio, al añadir diferentes disolventes orgánicos tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona. Los cinco son - miscibles con el agua en todas las proporciones, disminu yendo las constantes dieléctricas del metanol al iso-pro panol como puede apreciarse en la tabla A que exponemos a continuación.

Tabla A

Constantes dieléctricas de las mezclas
agua-alcoholes y agua-acetona.

%Peso dis.org.	agua MeOH	agua EtOH	agua n-POH	agua iso-POH	agua acetona
0	80.4	80.4	80.4	80.4	80.4
10	75.8	74.6	73.5	73.1	73.0
20	71.0	68.7	66.5	65.7	67.0
30	66.0	62.6	59.2	58.4	61.0
40	61.2	56.5	51.7	51.1	54.6
50	56.5	50.4	44.3	43.7	48.2
60	51.5	44.7	37.5	36.3	41.8
70	46.5	39.1	31.6	29.6	35.7
80	41.5	33.9	26.8	24.4	29.6
90	36.8	29.0	23.3	29.0	24.0
100	32.3	25.0	20.8	18.6	19.1

Representando gráficamente la constante dieléctrica de las mezclas en función del tanto -- por ciento en peso de alcohol o acetona, se obtiene la figura (3) en la que se aprecia que la variación no es lineal en todo el intervalo de porcentaje, sobre todo en el caso de las mezclas agua-iso-propanol, así como en otras mezclas no empleadas en el presente trabajo: agua-dioxano, agua-etilenglicol, etc. En el intervalo de proporcionalidad se demuestra que la constante dieléctrica de las mezclas viene dada por la ecuación

$$\epsilon_M = \epsilon_{H_2O} x + \epsilon_{dis.} (1-x)$$

donde ϵ_M es la constante dieléctrica de la mezcla, ϵ_{H_2O} la constante dieléctrica del agua, $\epsilon_{dis.}$ la del disolvente, x la proporción en peso de agua y (1-x) la del disolvente orgánico.

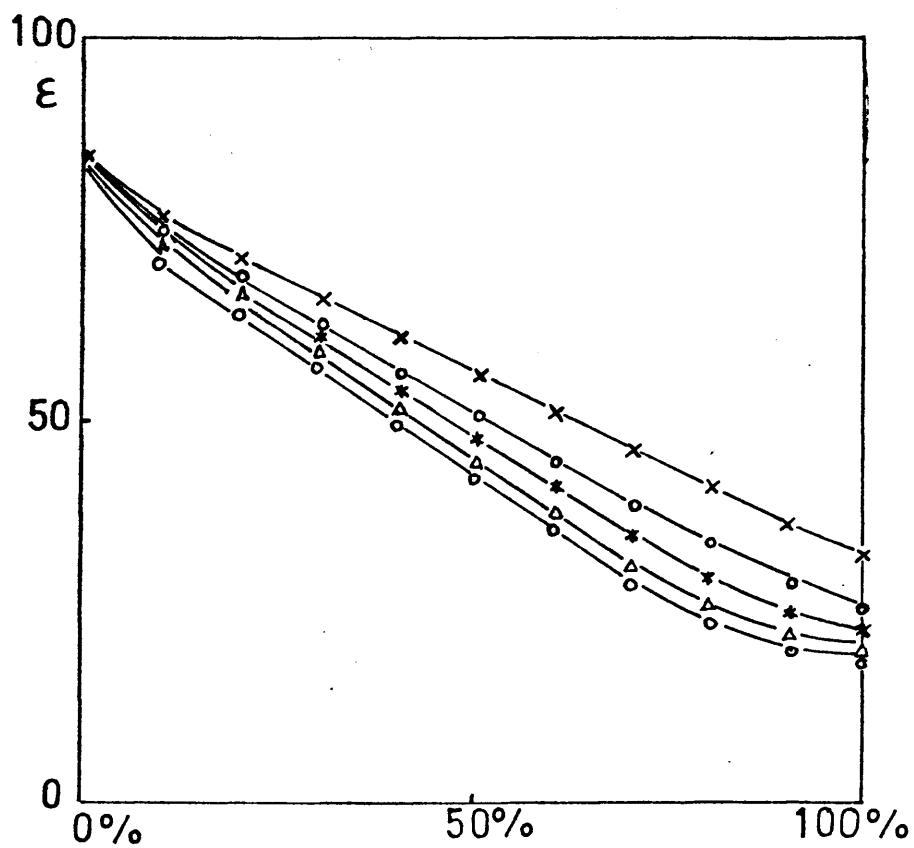
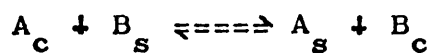


FIG. 3 - Constantes dieléctricas de las mezclas agua-alcoholes y acetona

x—x Metanol
 o—o Etanol
 — Propanol-1
 Δ—Δ Propanol-2
 o—o Acetona

En principio, un cambiador iónico - inorgánico debe comportarse, frente a un disolvente externo, del mismo modo que un cambiador orgánico o resina cambiadora de iones. Sabemos que éstos adsorben disolvente que penetra en los intersticios de la macromolécula - solvatando los grupos funcionales responsables del intercambio, y produciendo un hinchamiento de la matriz. Este, - en algunos casos, puede ser importante dependiendo de varios factores: afinidad del grupo funcional y del ión responsable del intercambio por el disolvente considerado, - tipos de disolventes, índice de entrecruzamiento, constante dieléctrica del disolvente, etc.

Los cambiadores iónicos inorgánicos sufren también el correspondiente efecto de la solvación del disolvente exterior, pero el hinchamiento es - considerablemente menor que en el caso de las resinas. Para nosotros, lo que en realidad tiene interés analítico - es el tratamiento teórico de la diferencia y modificación de la afinidad de los iones por una matriz inorgánica como consecuencia de la modificación de la constante dieléctrica del disolvente externo, así como de la introducción de determinadas sustancias con propiedades complejantes. Haremos algunas consideraciones de tipo teórico - al efecto. Así, supongamos el equilibrio de intercambio iónico simple:



donde la A presente en el interior del cambiador se intercambia por la especie B, presente originariamente en la disolución exterior, hasta llegar mediante la evolución a un estado de equilibrio, evolución que viene caracterizada por la variación de energía libre:

$\Delta G = -2.303 RT \log K_{A/B}^0$ que en el equilibrio es cero y donde $K_{A/B}^0$ es la constante termodinámica de intercambio

$$K_{A/B}^0 = \frac{a_{B_c} a_{A_s}}{a_{B_s} a_{A_c}}$$

siendo la diferencia de afinidad más grande cuanto mayor es la energía libre desprendida.

La variación de energía libre tiene dos orígenes:

a - Cuando se sustituye el ión A por el B, de distinto tamaño, el volumen de la matriz del cambiador varía (sobre todo en el caso de las resinas). Si el ión B es de menor volumen que el A, por ejemplo, ocupará un volumen menor en el cambiador y la red macromolecular tenderá a contraerse debido a las fuerzas elásticas existentes, descansando, por consiguiente, en su esfuerzo de expansión. El resultado es, pues, un trabajo de contracción efectuado -- por el cambiador, correspondiente a una disminución de -- energía libre debida a la variación de hinchamiento, $\Delta G_H < 0$

y en la expresión $\log K_{A/B}^O$ se ha de introducir, por lo tanto, un primer término positivo que expresa que el cambiador presenta mayor preferencia por los iones solvatados de radio más pequeño.

En un principio, la variación de --- energía de hinchamiento puede expresarse como el producto de la presión de hinchamiento p_H por la variación de los volúmenes molares parciales en forma A y B. Es decir:

$$\Delta G_H = -p_H (\nu_A - \nu_B)$$

Según esta expresión la diferencia de afinidad entre A y B por el cambiador será proporcional a la diferencia de volumen entre los iones hidratados. Si los iones A y B tienen carga diferente hay que -- sustituir $\nu_A - \nu_B$ por $z_B \nu_A - z_A \nu_B$.

Debido a que p_H depende de ν_A y ν_B y, por lo tanto, no es constante, la expresión no es muy -- exacta. Además la variación de volumen del cambiador no -- se debe únicamente a la sustitución de A por B sino también a un movimiento de moléculas de agua por ósmosis y por equilibrio de Donnan.

b - A la variación de energía libre por la causa ya mencionada hay que añadir una variación de energía libre de origen químico debido a las interacciones entre los iones intercambiados y los grupos funcionales: forma-

ción de pares iónicos o formación de complejos.

En ausencia de formación de complejos, los grupos funcionales del cambiador ejercen sobre los iones intercambiables una atracción electrostática -- tanto más intensa cuanto menor es la constante dieléctrica del medio y cuanto menores son los radios de los iones solvatados. Como los iones tienen, por lo general, dimensiones muy parecidas, el intercambio de un ión por otro no -- implica grandes variaciones de energía libre por este -- efecto que, por otra parte, casi siempre es poco importante.

En cambio, ciertos grupos funcionales tienen la propiedad de formar complejos que a veces -- son muy estables. En estos casos el intercambio de un catión por otro implica una variación de energía libre de -- reacción de formación de complejos, la cual puede ser importante si las estabilidades de los complejos son diferentes.

Así, la constante de intercambio de dos iones sobre un cambiador puede descomponerse en varios términos, cada uno de los cuales corresponde a uno -- de los fenómenos descritos.

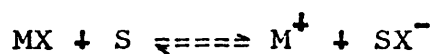
$$\log K_{A/B}^o = \frac{p_H (\nu_A - \nu_B)}{2.303 RT} + \Delta(pK \text{ pares iónicos}) + \Delta(pK \text{ complejos})$$

Teniendo en cuenta los factores de actividad puede definirse una constante aparente de intercambio:

$$\log K_{A/B} = \log K_{A/B}^0 + \log \frac{\gamma_{A_c} \gamma_{B_s}}{\gamma_{A_s} \gamma_{B_c}}$$

Es evidente que el coeficiente de reparto, que es la magnitud más fácilmente accesible en estos fenómenos, se verá afectado de igual forma que la constante de intercambio, como también es indudable que el término $\Delta(\text{pK complejos})$ se verá fuertemente afectado al cambiar de disolvente, ya que esto supone un cambio de la constante dieléctrica y, como consecuencia, se alteran las constantes de disociación de los complejos.

En efecto, si consideramos el complejo MX disuelto en un disolvente incapaz de ceder la partícula X, pero susceptible de captarla por solvatación, es decir:



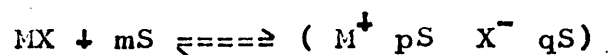
donde S es dicho disolvente, puede definirse una constante de disociación del complejo MX

$$K_c = \frac{[\text{M}^+][\text{SX}^-]}{[\text{MX}]}$$

actuando el disolvente sobre el complejo de dos formas:

a - En primer lugar solvatando las especies químicas constituyentes del complejo, afectando a los va-

lores del dicho complejo, ionizándolo y dando lugar a un par iónico



siendo $m=p+q$ y definiéndose una constante de solvolisis

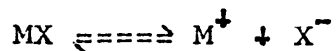
$$K_S = \frac{[MX]}{[M^+][X^-]}$$

que depende de la reaccionabilidad del disolvente frente a la partícula.

b - En segundo lugar, mediante la constante dieléctrica, influyendo sobre la disociación del par iónico - según el equilibrio



y considerando la reacción global



definiremos una constante global de disociación

$$K_c = \frac{[M^+][X^-]}{[MX]_{total}} = \frac{[M^+][X^-]}{[MX] + [M^+ + X^-]} = \frac{\frac{[M^+][X^-]}{[M^+ + X^-]}}{\frac{[MX]}{[M^+ + X^-]} + 1} =$$

$$= \frac{K_D}{K_S + 1}$$

$$K_c = \frac{K_D}{K_S + 1}$$

Así pues, a la vista de estas consideraciones, para dos disolventes con la misma constante dieléctrica, el que más fuertemente solvate las partículas que forman el complejo, más profundamente se disociará. Si el disolvente es muy básico, captará con facilidad el catión metálico del complejo, haciéndose K_S muy pequeña y aumentando K_C , es decir, la disociación del complejo, lo cual trae consigo una influencia notable en el equilibrio de intercambio iónico.

La diferencia de afinidad entre dos iones para un mismo cambiador, varía con el disolvente empleado. Hasta el momento no se dispone más que de un número limitado de resultados experimentales, relativos, principalmente, a los intercambios de los iones H^+ , Ag^+ y alcalinos entre una resina sulfonato y soluciones de mezclas semiacuosas: agua+alcoholes (metanol y etanol principalmente) y agua+acetona, y a los intercambios de los iones halogenuros y NO_3^- entre una resina de amonio cuaternario y soluciones análogas, habiéndose sugerido varias leyes totalmente empíricas.

También se han hecho algunas experiencias en este sentido con cambiadores iónicos inorgánicos.

Al cambiar de disolvente, disminuyendo la constante dieléctrica, deben estabilizarse los

complejos más estables y producirse un aumento de diferencias de afinidades de ambos cationes por el cambiador, diferencia que aumentará con la concentración del componente cuya constante dieléctrica es menor.

La adición de un disolvente orgánico favorece la formación de complejos no cargados y complejos superiores cargados negativamente, que naturalmente no serán fijados por el cambiador catiónico. Ocurriría lo contrario si el cambiador fuese aniónico, ya que la disminución de la constante dieléctrica favorecería la formación de complejos cargados negativamente, aumentando, en consecuencia, el coeficiente de reparto con la concentración de agente complejante.

Las consideraciones efectuadas hasta aquí pueden servir para predecir de algún modo los resultados en nuevas experiencias de intercambio iónico al cambiar de medio.

Hemos visto que en solución acuosa la constante aparente de intercambio viene dada por:

$$\log K_{A/B} = \log \frac{\gamma_{A_c} \gamma_{B_s}}{\gamma_{A_s} \gamma_{B_c}} + \frac{p_H (\nu_A - \nu_B)}{2.3 RT} + \frac{\Delta G_{\text{quim}}}{2.3 RT}$$

Supondremos que los coeficientes de actividad van a variar muy poco al pasar de un disolvente a otro. Sin embargo se altera la solvatación y con ella

los volúmenes molares parciales de las especies químicas implicadas, variando la afinidad por el cambiador.

El último término de la expresión - tiene en cuenta las interacciones de los iones intercambiados con el radical funcional de la matriz: en este caso el disolvente puede actuar por su poder ionizante sobre la estabilidad de los complejos y de una manera general sobre todas las interacciones de tipo electrostático como consecuencia de un cambio en la constante dieléctrica del medio.

II.3 - Nociones fundamentales sobre cromatografía de intercambio iónico.

La cromatografía es una técnica que permite la separación de los componentes de una mezcla -- según los diferentes grados de migración de los constituyentes. La cromatografía convencional, empleada originalmente como instrumento para la separación de compuestos orgánicos sobre carbón activo y alúmina principalmente, se ha desarrollado de forma extraordinaria al incluir la -- cromatografía de papel, gases, reparto e intercambio iónico, siendo los principios básicos y teóricos iguales en -- todos los casos. Las técnicas cromatográficas más importantes son las de desarrollo por elución y desarrollo por desplazamiento. En ambas se deposita una mezcla de los iones a separar en la cima de una columna y se eluye con -- la solución adecuada. Si el ión de la solución eluyente -- tiene más afinidad por la matriz cambiadora que la mezcla, desplaza a los iones de la mezcla a lo largo de la -- columna. Si la afinidad es menor, el proceso es una elu -- ción, pues los iones del eluyente pasan a través de la mezcla produciendo la separación de sus componentes a lo -- largo de la columna.

Si se quieren separar dos iones, A y B, por elución con otro, D, la secuencia de selectividad debe ser: $D < A < B$. Para ello se deposita una muestra de so-

lución problema en la cima de una columna cuya matriz --
cambiadora está en forma D, eluyendo' con el ión D. Debido -
a que D es menos fuertemente retenido y puesto que el gra -
do de migración de los iones A y B es inversamente pro -
porcional a sus coeficientes de reparto, P_A y P_B ($P_B > P_A$)
hay una separación progresiva de A y B en bandas a lo --
largo de la columna..

El desarrollo por elución se emplea
principalmente en procedimientos analíticos, ya que se --
precisa una pequeña cantidad de matriz cambiadora. Una de
las aplicaciones más espectaculares de esta técnica es -
el aislamiento y identificación de los elementos transu-
ránidos, por ej., el más pesado de todos, el ^{92}U . Con la lle-
gada de las técnicas nucleares recientes se han podido -
preparar una serie de isótopos radiactivos de los elemen-
tos transuránidos, con número atómico por encima del 102.
Estos elementos se obtienen en cantidades del orden de -
trazas, siendo muy complicado el procedimiento de separa-
ción porque muchos de ellos tienen una vida media muy --
corta, algunos de solo unos pocos minutos.

Para realizar un estudio teórico de
las curvas de elución hemos de suponer que el reparto --
del compuesto eluído, entre la matriz cambiadora y la so-
lución intersticial, se caracteriza por un coeficiente de
reparto constante, independiente de la concentración. En -
la práctica esta condición únicamente se cumple cuando -

el compuesto está suficientemente diluido lo cual no se da al principio de la elución, pero sí al cabo de cierto tiempo, que podrá ser muy corto si la cantidad puesta en juego es bastante pequeña.

El coeficiente de reparto que consideraremos es el que hemos llamado coeficiente límite de reparto y que es prácticamente constante por debajo de un cierto límite de concentración. En el caso de un intercambio de iones, depende del ión eluyente, por su diferencia de afinidad con el ión eluido y por su concentración. Para dos iones de igual carga el coeficiente de reparto viene dado por

$$P = \left(\frac{C_c}{C_s} \right)_{C_s \rightarrow 0} \simeq K \frac{C_{eq}}{C_o}$$

donde C_{eq} es la capacidad equivalente de la matriz cambiadora y C_o la concentración del ión eluyente.

El cálculo de la curva de elución se puede efectuar de varias formas. La más sencilla pero menos rigurosa, consiste en utilizar la teoría de los platos. Para ello consideraremos que A es el compuesto eluido y P_A su coeficiente límite de reparto.

Para simplificar supondremos que la cantidad q_o del compuesto A a eluir y que se fija en la-

cima de la columna es suficientemente pequeña como para ser contenida en el primer plato y para estar fuertemente diluída en el eluyente.

Cuando se establece el equilibrio en el primer plato, A se reparte entre la matriz cambiadora y la solución, cumpliéndose:

$$P_A = \frac{A/c}{A/s} \simeq \text{cte}$$

La fracción α de la cantidad total q_0 , pasa a la matriz cambiadora y la fracción $1-\alpha$ queda en la solución intersticial. Llamamos Δm a la masa de matriz cambiadora contenida e Δv_i al volumen de solución intersticial correspondiente a un plato.

Podemos poner entonces:

$$\alpha q_0 = \Delta m / A/c$$

$$(1-\alpha)q_0 = \Delta v_i / A/s \text{ y dividiendo:}$$

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{\Delta m}{\Delta v_i} P_A$$

Por otra parte, llamamos P'_A al cociente

te $\frac{\alpha}{1-\alpha}$ y por lo tanto

$$\alpha = \frac{P_A}{1 + P_A} = \text{cte}$$

En las condiciones fijadas, una cantidad determinada de A contenida en un plato, se reparte entre la matriz cambiadora y la solución de ese plato en una relación constante, cualquiera que sea la cantidad y el plato.

Después inyectamos la solución eluyente e imaginamos un funcionamiento discontinuo de la columna, según el esquema de una columna de platos teóricos equivalentes. La solución intersticial del primer plato se transfiere al segundo, llevándose consigo la fracción $1-\alpha$ de la cantidad total q_0 de A. La fracción α queda en la matriz cambiadora del primer plato donde se transfiere un volumen Δv_i de solución eluyente. Se establece el equilibrio en cada uno de estos platos: en el primer plato la cantidad αq_0 de A, inicialmente en la matriz cambiadora, se reparte en $\alpha(\alpha q_0)$, quedando en la matriz cambiadora, y $(1-\alpha)q_0$, pasando a la solución intersticial, en el segundo plato, la cantidad $(1-\alpha)q_0$ de A, inicialmente en la solución intersticial, se reparte en $\alpha(1-\alpha)q_0$ que pasa a la matriz cambiadora y $(1-\alpha)(1-\alpha)q_0$ que queda en la solución.

Seguidamente se efectúa una transferencia de solución y por lo tanto un volumen Δv_i de la solución eluyente se transfiere al primer plato en -- que se reemplaza la solución intersticial que se trans --

fiere al segundo plato. Después de una segunda transferencia, es decir, después de la inyección de un volumen de solución eluyente igual a $2\Delta v_i$, la situación de A en la columna es la siguiente: en el primer plato queda $\alpha^2 q_0$ en la matriz cambiadora, en el segundo plato hay $(1-\alpha)q_0$ en la matriz cambiadora, y $(1-\alpha)\alpha q_0$ en la solución intersticial que viene del primer plato, es decir, en total $2\alpha(1-\alpha)q_0$ y en el tercer plato, en la solución intersticial, hay $(1-\alpha)^2 q_0$. No hay A más allá del tercer plato puesto que solo se han producido dos transferencias en dos platos. A partir de estos valores se puede poner la siguiente relación:

$$\alpha^2 q_0 + 2\alpha(1-\alpha)q_0 + (1-\alpha)^2 q_0 = q_0. \text{ Por lo tanto:}$$

$$\alpha^2 + 2\alpha + (1-\alpha)^2 = 1$$

pero estos términos corresponden al binomio

$$[\alpha + (1-\alpha)]^2 = 1$$

De forma general, después de n transferencias sucesivas, es decir, después de la inyección de un volumen de solución eluyente $V = n\Delta v_i$, A no se puede encontrar más que en los $n+1$ primeros platos de la columna y la cantidad total q_0 se encuentra repartida entre esos $n+1$ platos, según la relación:

$$q_0 = \alpha^n q_0 + n\alpha^{(n-1)}(1-\alpha)q_0 + \dots + n\alpha(1-\alpha)^{(n-1)}q_0 + (1-\alpha)^n q_0$$

La fracción de la cantidad q_0 que se

encuentra en el plato \underline{x} es igual al término \underline{x} del desarrollo de:

$$[\alpha + (1-\alpha)]^n = 1$$

Sustituyendo α por su valor:

$$\left[\frac{P_A}{1 + P_A} + \frac{1}{1 + P_A} \right]^n = 1$$

donde la cantidad de A que se encuentra en el plato \underline{x} -- (siendo $x \leq n+1$) será:

$$q_x = \frac{n!}{(x-1)! (n-x+1)!} \times \frac{P_A^{n-x+1}}{(1 + P_A)^n} = q_0$$

De esta expresión se puede deducir que q_x pasa por un máximo para el plato x_M , dado por:

$$x_M = \frac{n}{1 + P_A} + 1$$

Los diferentes valores q_x para un número \underline{n} dado, constituyen una isocrona de reparto de A en la columna, como se puede observar en la figura 4.

Recíprocamente, los diferentes valores de q_n para un plato \underline{x} dado en función de $n = V/\Delta v_i$, constituyen una isoplana de reparto de A en el curso de la elución en un punto de la columna.

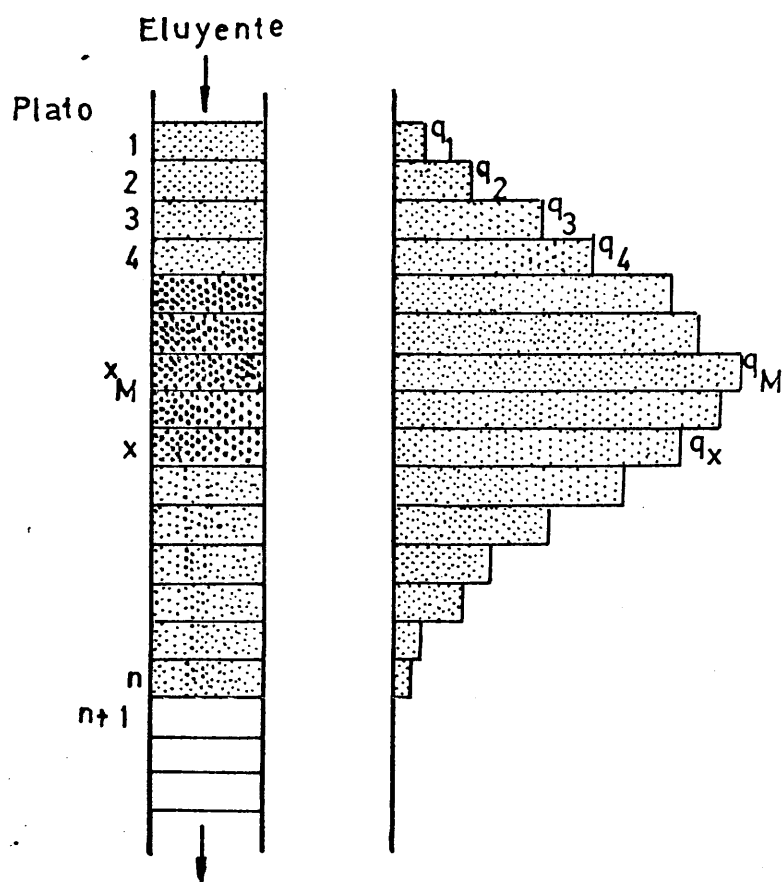


FIG. 4 - Reparto del compuesto eluido entre los diferentes platos de la columna, despues de la inyección de un volumen $n\Delta v$ de eluyente

Es más interesante considerar el -- reparto de A, en el curso de la elución, a la salida de la columna. Sea \underline{N} el número de platos equivalentes cada vez -- que se recoge un volumen Δv_i de eluyente, (correspondien -- te a una inyección de un volumen Δv_i de eluyente con -- $(n+1)$ transferencias), se obtiene una cantidad de A igual a $(1-\alpha)$ veces la cantidad contenida en el plato N, des -- pues de la \underline{n} tranferencia, por lo tanto:

$$q = \frac{n!}{(N-1)! (n-N+1)!} \times \frac{P_A^{n-N+1}}{(1 + P_A)^{n+1}} \times q_o$$

$$\text{con } n = \frac{V}{\Delta v_i} = \frac{V}{v_i} \times N$$

siendo v_i el volumen intersticial en la columna.

La concentración media de cada frac -- ción v_i de eluyente recogido, en función del volumen to -- tal V de eluyente es:

$$c = \frac{q}{v_i} = \frac{n!}{(N-1)! (n-N+1)!} \times \frac{P_A^{n-N+1}}{(1 + P_A)^{n+1}} \times \frac{q_o N}{v_i} \quad (X1)$$

La fracción más concentrada apare -- cerá después de un volumen V_A tal que $x_M = N+1$

$$n = \frac{V_A}{v_i} \quad N = N(1 + P_A)$$

de donde $V_A = v_i (1 + P_A)$

Pero teniendo en cuenta las relaciones

nes:

$$p_A = P_A \frac{\Delta m}{\Delta v_i} \text{ e } \Delta m = \frac{m_o}{N}, \Delta v_i = \frac{v_i}{N}$$

se obtiene fácilmente:

$$V_A = v_i + m_o P_A$$

Este volumen es, pues, directamente -
proporcional a la masa m_o de la matriz cambiadora conte-
nida en la columna. Es tanto más grande cuanto más fuerte-
mente sea fijado A en la columna y necesariamente supe-
rior al volumen intersticial v_i de la columna, despues del
cual aparecerá un compuesto que no será fijado ($P_A = 0$).

Con ayuda de fórmulas aproximadas -
se puede transformar la ecuación XI en la de una curva -
continua, que corresponde a la curva real de elución de -
A a la salida de la columna. Esta curva está representada
en la figura 5.

Mediante una teoría más rigurosa, se
puede establecer la ecuación siguiente:

$$C = C_M e^{(-\frac{N}{2} \times \frac{(V-V_A)^2}{V V_A})}$$

siendo $C_M = \frac{q_o}{V_A} \frac{N}{2\pi}$

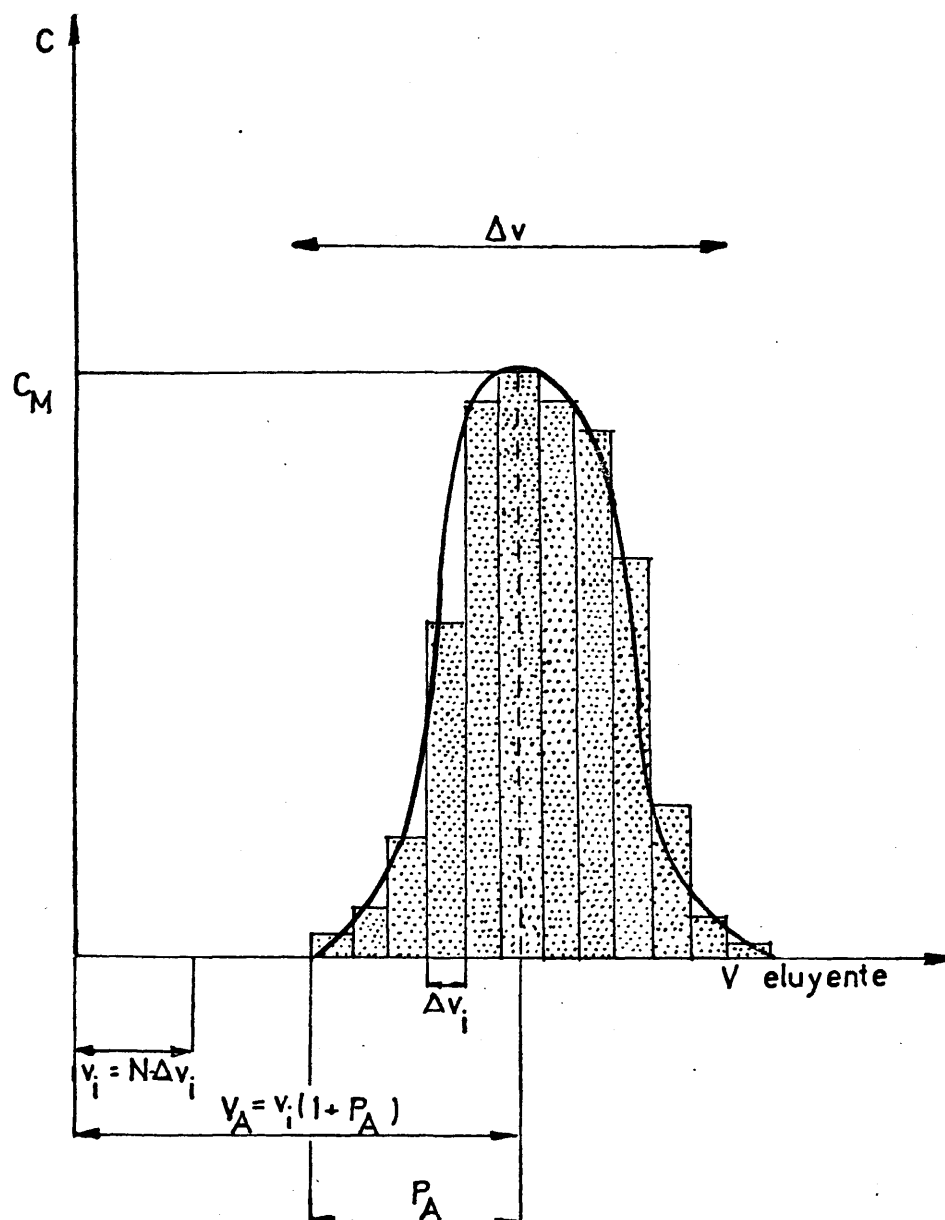


FIG. 5 - Reparto del compuesto eluido en el eluyente. Curva de elución.

De esta ecuación se puede deducir --
que la curva de elución toma la forma de una curva de --
Gauss, correspondiente a la función "error"

$$y = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\left(-\frac{x^2}{2}\right)}$$

de aquí,

$$y = \frac{1}{2\pi} \times \frac{C}{C_M} = \frac{V_A C}{q_0 \sqrt{N}}$$

$$y \quad x = \frac{V-V_A}{\sqrt{V V_A}} \times \sqrt{N}$$

La curva de elución no es totalmen-
te simétrica respecto al máximo, como la curva de Gauss, -
porque X no es una función lineal de V.

La cantidad inicial q_0 de A se en--
cuentra, después de la elución, repartida en un volumen de
eluyente teóricamente infinito; prácticamente se puede re-
cuperar la mayor parte de A, por ej. el 99.9 %, para lo --
cual es preciso recoger un volumen de eluyente V, alrede-
dor del valor V_A , que nos va a dar la anchura de banda --
eluída. Es de gran importancia el que sea lo más pequeña-
posible para, de este modo, evitar una dilución muy grande
del componente A que haría muy difícil su detección y su
determinación cuantitativa.

El valor de ΔV depende de varios factores que vamos a considerar al realizar su cálculo.

Sabemos que:

$$\int_0^{\infty} C dV = C_M \int_0^{\infty} e^{-\frac{N}{2} \frac{(V-V_A)^2}{V V_A}} dV = q_0$$

y

$$\int_0^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{N(V-V_A)^2}{2VV_A}} \frac{\sqrt{N}}{V_A} dV = 1$$

Nosotros, sin embargo, queremos calcular el valor de V que verifica la ecuación:

$$\int_{V_A - V/2}^{V_A + V/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{N(V-V_A)^2}{2VV_A}} \frac{\sqrt{N}}{V_A} dV = 0.999$$

Podemos realizar el cálculo identificando esta función con la integral de la función "error"

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{(-X/2)^2} dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{(-X/2)^2} dx = 0.999$$

de la que se conocen los valores numéricos, pues han sido

calculados y están en las tablas.

Para esta identificación es necesario suponer que $\Delta V/2$ es bastante pequeño frente a V_A , para que $\sqrt{N} \simeq \sqrt{V_A}$

Entonces tendremos:

$$\int_{V_A - V/2}^{V_A + V/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-N/2(V/V_A - 1)^2} \frac{\sqrt{N}}{V_A} dV \simeq 0.9999$$

que se identifica con la función "error", haciendo

$$X = \sqrt{N} (V/V_A - 1)$$

Las tablas dan para esta integral el valor de 0.999, para valores de X comprendidos entre -3.3 y +3.3. Se deduce de esta manera que al menos el 99.9 % de A se recupera en un volumen V, alrededor de V_A igual a

$$V = \frac{8V_A}{\sqrt{N}} = \frac{8v_i}{\sqrt{N}} (1 + P_A)$$

De todo lo anteriormente expuesto - se pueden obtener una serie de conclusiones:

1 - Consideremos un compuesto A dado, cuyo coeficiente de reparto es P_A , y veremos la influencia de la

longitud de la columna (para una sección constante).

a) El volumen V_A al cual aparece el pico de elución (máximo de concentración) en el eluyente, es directamente proporcional a la longitud de la columna. El volumen V en el que se encuentra 99.9 % de la cantidad inicial, aumenta con la raíz cuadrada de la longitud de la columna. Además, la concentración media de A en ese volumen, $C_m = q_0 / \Delta V$, así como la concentración máxima C_M del pico, varían inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la longitud de la columna. La anchura de la banda eluída aumenta con la longitud de la columna.

b) Para una misma columna, cuantos más platos teóricos tenga, menor es la anchura de la banda de elución. La dilución disminuye cuando la eficacia de la columna aumenta, es decir, cuando disminuye la altura equivalente del plato teórico.

La influencia de la eficacia de la columna aparece en la expresión de la anchura "relativa" de la banda eluída:

$$\frac{\Delta v}{V_A} = \frac{8}{\sqrt{N}}$$

2 - Consideremos ahora una columna determinada, (en lo que respecta a sus características constituti-

vas y a su eficacia) utilizada para eluir compuestos cuyos coeficientes de reparto son diferentes.

a) El volumen siguiente al volumen intersticial $V-v_i$, al que aparece el pico de elución, es proporcional al coeficiente de reparto P^0 .

b) La anchura de la banda eluída y por lo tanto la dilución de la mezcla es proporcional a $1+p$ y sensiblemente a P^0 cuando alcanza un valor elevado. P^0 depende de la diferencia de afinidad entre el ión eluído y el eluyente, así como de su concentración C_0 . P^0 es tanto más grande cuanto menor sea la afinidad de la matriz cambiadora por el ión eluyente.

La curva de elución de un ión se puede utilizar para determinar:

1 - El coeficiente límite de reparto del compuesto eluído, midiendo el volumen V al cual aparece el pico de elución en el eluyente

$$V = v_i + m_0 P$$

2 - La altura equivalente del plato de la columna utilizada en las condiciones de funcionamiento, determina el valor de N

$$h = 1/N$$

a) Según la anchura de la curva de elución y

b) según el valor de la concentración má

xima del pico:

$$N = 2 \left(\frac{V_A C_M}{q_0} \right)^2$$

Lo más cómodo es determinar el volumen δv de eluyente para el cual la concentración del --
ión eluído es superior a $C_M^s = 0.37C_M$, teniendo finalmente

$$N = 8 \left(\frac{V_A}{\delta v} \right)^2$$

Con ayuda de los resultados teóri--
cos expuestos anteriormente, vamos a estudiar cómo es po--
sible preveer las condiciones para efectuar una separa --
ción por elución.

Lo que se intenta es, una vez fijada
la mezcla en la cima de la columna, recuperar uno sólo de
los componentes, utilizando un eluyente apropiado. El 99.9
% del componente se encontrará en un volumen de eluyente
dado, por ejemplo V_L , mientras que los otros componentes --
quedan prácticamente en la columna. Para realizar una se--
paración selectiva y poder recuperar otro de los consti--
tuyentes, se cambia el eluyente.

Es de gran interés el que el volu--
men de eluyente sea lo más pequeño posible, para obtener--
una fracción que contenga el componente eluído poco diluí

do con relación a la muestra inicial. Por lo tanto, de acuerdo con lo expuesto, es preciso, en primer lugar, utilizar una columna suficientemente pequeña, limitando su tamaño de acuerdo a la cantidad de muestra que queramos introducir. En segundo lugar, los coeficientes de reparto de los componentes deben cumplir ciertas condiciones: por una parte, el coeficiente de reparto del componente eluido A, debe ser lo suficientemente pequeño como para ser eluido totalmente después de un volumen V_L , es decir:

$$V_L = V_A + V_A/2$$

Por otra parte, los coeficientes de reparto de los otros componentes deben ser, por el contrario, lo suficientemente grandes como para que no salgan de la columna en el transcurso de la elución, es decir:

$$V_L = V_B - V_B/2$$

A veces no se puede realizar una separación mediante eluciones selectivas, puesto que los coeficientes de reparto de los constituyentes no cumplen las condiciones necesarias. Este es el caso de la separación de compuestos cuyos coeficientes de reparto difieren muy poco entre sí. Entonces la elución de uno de los componentes viene acompañada por la elución de los otros, es decir, se producen eluciones simultáneas. Para realizar este tipo de separaciones se necesita variar la longitud de la columna, evitando hacer ésta muy larga, ya que originaría una gran dilución.

Mediante el cálculo se puede saber-
cual es la columna necesaria para hacer la separación. No
sotros utilizaremos para ello los resultados teóricos --
precedentes, suponiendo que la elución de cada componente
de la mezcla no está afectada por la presencia de los --
otros. Esta hipótesis es válida siempre que exista una di
lución suficiente de los componentes de la mezcla en el-
eluyente.

De acuerdo con esto podemos decir --
que para una columna determinada que contiene m_0 granos-
de matriz cambiadora, la diferencia de volumen de eluyen-
te entre la aparición de los picos de dos componentes A-
y B es:

$$V_B - V_A = m_0 (P_B - P_A)$$

Esta diferencia será tanto más gran
de cuanto más larga sea la columna (para una sección con
stante) y cuanto más diferentes sean los coeficientes de-
reparto de A y B.

Como se trata de una elución por in
tercambio de iones, se demuestra fácilmente que:

$$\frac{V_B - v_i}{V_A - v_i} = \frac{P_B}{P_A} = K_{A/B}$$

puesto que

$$K_{A/B} = \frac{\frac{B/c}{A/s}}{\frac{B/s}{A/c}} = \frac{\frac{B/c}{B/s}}{\frac{A/c}{A/s}} = \frac{P_B}{P_A}$$

y según la expresión:

$$V = v_i + m_o P$$

$$P_B = \frac{V_B - v_i}{m_o} \quad \text{y} \quad P_A = \frac{V_A - v_i}{m_o}$$

teniendo finalmente

$$K_{A/B} = \frac{P_B}{P_A} = \frac{\frac{V_B - v_i}{m_o}}{\frac{V_A - v_i}{m_o}} = \frac{V_B - v_i}{V_A - v_i}$$

V_B será tanto más diferente de V_A , -
cuanto mayor sea la diferencia de afinidades de A y B por
la matriz cambiadora.

El número de platos teóricos equiva-
lentes N_o necesarios para que la separación se haga al +
0.1 % es tal que

$$V_A + \Delta V_A/2 < V_B - \Delta V_B/2$$

y como

$$\frac{\Delta V_A}{V_A} = \frac{\Delta V_B}{V_B} = \frac{8}{\sqrt{N}}$$

$$\frac{V_B}{V_A} > \frac{\sqrt{N_o} + 4}{\sqrt{N_o} - 4}$$

de donde sustituyendo tendríamos:

$$N_o = 16 \left[\frac{\frac{P_B}{P_A} + 1 + \frac{2v_i}{m_o P_A}}{\frac{P_B}{P_A} - 1} \right]^2$$

La columna necesaria para efectuar la separación será, pues, tanto más pequeña cuanto más diferentes sean P_A y P_B y funcionará en las condiciones de mayor eficacia cuanto menor sea la altura de los platos teóricos equivalentes.

Las diferentes fórmulas que hemos descrito permiten, por una parte, fijar las dimensiones de la columna conociendo los coeficientes de reparto y la altura del plato teórico equivalente y, por otra parte, las fracciones de eluyente que contendrán cada uno de los componentes.

III.- PARTE EXPERIMENTAL.

III.1 - Método experimental seguido.

III.1.1.- Reactivos y aparatos utilizados

- Fosfato de circonio Bio-Rad ZP-1 en forma ácida intercambiable y en forma amónica. Este PZr ha sido sintetizado en los laboratorios Bio-Rad de California (USA)

- Fosfato de circonio sintetizado en nuestros laboratorios mediante precipitación cinéticamente controlada a partir de:

Oxicloruro de circonio - Merck

Acido fosfórico - Merck

Acido oxálico - Merck

Persulfato amónico o potásico - Merck

- Nitratos de calcio, estroncio, bario, cinc y cadmio de diversas marcas, pero siempre de calidad P.A.

- Acido etilendiamino tetraacético - Merck

- Indicador NET - Merck

- Trietanolamina - Merck

- Disolventes orgánicos - Merck: metanol, etanol, propanol-1, propanol-2 y acetona.

- Acido clorhídrico de diversas marcas y pureza.

- Amoníaco de diversas marcas y pureza.

- Acidos para tampones: acético, clorhídrico, mono cloroacético.

- Hidróxido sódico - Merck.
- Diversas sales amónicas: nitrato, yoduro y cloruro (P.A.)
- Tiosulfato sódico - Probus (P.A.)
- Cloruro sódico - Merck.
- Cloruro potásico - Merck.

Los aparatos empleados en nuestras experiencias han sido:

- pH-metro "Metrohm", mod. Titriscope ES 16, provisto de electrodos combinados de vidrio-calomelanos de repuesto universal y alta resistencia "Metrohm", mod. E 120
- Termobalanza Chévenard, mod. nº 93, con registro fotográfico.
- Espectrofotómetro de IR Perkin-Elmer, mod. 700.
- Generador Philips P.W. 1010 con un difractor -- tro acoplado P.W. 1051 Philips.
- Colector de fracciones Microcol TDC 80
- Agitador oscilante Griffin Flask Shaker.
- Fotómetro de llama Dr. B. Lange.
- Espectrofotómetro de absorción atómica Perkin-Elmer, mod. 303 con montaje Czernye-Turner.

III.1.2.- Técnicas experimentales empleadas

Para llevar a cabo nuestras experiencias ha sido necesario preparar series de disoluciones de las que, según los casos, y como se verá oportunamente, se varía el catión a intercambiar, el pH o la concentración de sal amónica en solución. El estudio se realiza sist-temáticamente a distintas concentraciones de disolvente orgánico, empleando como tal: metanol, etanol, propanol-1, -- propanol-2 o acetona. El volumen final de las disoluciones ha sido de 50 ml que se han añadido sobre 0.25 g del cambiador (forma ácida o amónica intercambiable según -- los casos) y el conjunto se lleva a agitación en matraces erlenmeyers durante dos horas empleando para ello un agitador oscilante Griffin. Después se deja reposar el -- tiempo suficiente (una noche) para que se deposite totalmente el cambiador y el líquido sobrenadante se vea perfectamente claro y se procede a medir los coeficientes -- de reparto.

La medida de los coeficientes de reparto se ha llevado a cabo según los casos por distintos métodos.

- Método volumétrico clásico, mediante el que se compleja el catión en la solución después de alcanza-

do el equilibrio, mediante la adición desde una bureta de ácido etilendiamino tetraacético -AEDT (sal disódica) empleando Negro de Eriocromo T como indicador metalocrómico del punto final de la valoración.

- Absorción atómica, empleada cuando el catión en solución, una vez alcanzado el equilibrio está en forma de complejos estables.

- Fotometría de llama, utilizada únicamente para la determinación de alcalinos, cuando una determinación por otros procedimientos es tediosa. Medimos directamente su concentración en el equilibrio.

III.1.3.- Medida de los coeficientes de reparto.

La medida de los coeficientes de reparto se ha llevado a cabo de forma diferente, según los métodos empleados para poner en equilibrio el cambiador y las distintas soluciones con los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , -- Ca^{2+} , Sr^{2+} o Ba^{2+} , en estudio.

- Método volumétrico.

Este método ha sido empleado cuando la valoración ha sido posible, por no encontrarse completado el catión correspondiente en disolución.

Una vez alcanzado el equilibrio se toman alícuotas de 10 ml de las disoluciones y se valora con AEDT la cantidad de catión que no ha pasado al cambiador.

Para el cálculo de los coeficientes de reparto se emplea la fórmula:

$$P = \frac{V}{m} \left(\frac{V_{AEDT}^0 - V_{AEDT}^x}{V_{AEDT}^x} \right)$$

donde:

V_{AEDT}^0 - volumen de AEDT necesario para complejar -
10 ml de catión metálico (calculado en cada caso).

V_{AEDT}^x - volumen de AEDT empleado en complejar el -
catión metálico en solución después de alcanzado el equi-
librio.

V - volumen total de la disolución que se pone en-
contacto con el cambiador (50 ml en todos los casos).

m - masa de cambiador empleado (0.25 g en todos --
los casos).

- Absorción atómica.

La absorción atómica ha sido utili-
zada cuando el catión en solución está en forma de com-
plejos estables.

Una vez alcanzado el equilibrio, se-
preparan disoluciones con el líquido sobrenadante de una
concentración teórica tal en p.p.m. adecuada para medir-
en cada caso. Llevando esas disoluciones al aparato obten-
dremos la concentración de catión metálico que queda en-
solución después de alcanzado el equilibrio.

Empleamos la fórmula:

$$P = \frac{V}{m} \left(\frac{C_o}{C} - 1 \right) \quad \text{donde}$$

V y m son los mismos parámetros que empleamos en el cálculo de los coeficientes de reparto por complexometría

C_o - concentración teórica de catión metálico que -
llevamos a medir en cada caso.

C - concentración de catión metálico medida después de alcanzado el equilibrio.

- Fotometría de llama.

Se emplea únicamente para la determinación de alcalinos, cuando una determinación por otros procedimientos es tediosa.

Los cálculos se llevan a cabo de --
forma totalmente análoga al caso en que medimos la con--
centración de catión en el equilibrio, por absorción ató--
mica, sin más que las disoluciones a medir han de ser más
concentradas.

**III.2 - Obtención y estudio experimental
del fosfato de circonio.**

III.2.1.- Preparación del cambiador.

Siguiendo los estudios realizados en el Departamento de Q. Analítica de la Universidad Complutense de Madrid (424) sobre la precipitación del fosfato de circonio, hemos elegido las condiciones que hemos considerado más idóneas para la preparación del cambiador.

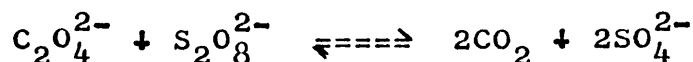
Conviene hacer un estudio previo teórico a la precipitación de este tipo de cambiadores.

Las matrices inorgánicas cambiadoras de iones han sido preparadas hasta hace poco tiempo mediante el procedimiento clásico, mezclando la sal del catión con la sal o el ácido del anión correspondiente. Pero los productos sintetizados de esta forma presentan ciertos inconvenientes, como son por ejemplo, la dificultad de filtración, contaminación por adsorción, y oclusión de impurezas, estequiometría no definida,...

Para evitar tales inconvenientes se recomienda la precipitación con disoluciones muy diluídas añadiendo el precipitante muy lentamente y con agitación continua. Conviene llevar a cabo la precipitación en caliente, dejando digerir los precipitados. Sin embargo, a-

pesar de todas estas precauciones, en muchos casos es preciso recurrir a la técnica de precipitación en disolución homogénea, donde el precipitado se obtiene lentamente.

De esta forma hemos sintetizado el cambiador empleado en nuestras experiencias. Después de precipitarlo en forma clásica sin más que añadir a una cantidad pesada de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ácido fosfórico en exceso, hemos redissuelto el precipitado gelatinoso formado añadiendo $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ sólido en la cantidad calculada estequiométricamente. Hemos regulado el pH de forma que toma siempre el valor de 1. El precipitado de fosfato de circonio se redissuelve por formación del complejo Oxalato-Zr, en presencia de ácido fosfórico. Posteriormente se destruye el ligando por oxidación con persulfato amónico a una temperatura de 80°C aproximadamente, con lo que vuelve a precipitar el fosfato de Zr(IV), esta vez en forma homogénea, es decir, en toda la masa de la disolución al mismo tiempo. La reacción de descomposición es la siguiente:



La cuantitatividad de la reacción se ha comprobado realizando ensayos en el líquido de filtrado mediante destrucción del posible complejo Oxalato-Zr restante por acidificación profunda.

Las cantidades calculadas estequio-

métricamente son:

17.66 g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

9.1 ml de PO_4H_3 $r = 85\%$ y $d = 1.171$

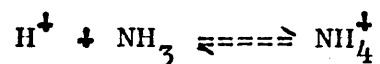
55.0 g de $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

99.59 g de $\text{S}_2\text{O}_8(\text{NH}_4)_2$

El producto se filtra sobre placa y se seca en estufa a 110°C .

La matriz cambiadora ha sido empleada indistintamente tanto en forma H^+ como NH_4^+ intercambiables. Por lo tanto, es interesante conocer el mecanismo de transformación de una en otra.

Para sustituir los grupos H^+ por NH_4^+ se emplea una reacción de neutralización simple



muy desplazada hacia la derecha como lo indica el valor de la constante de equilibrio

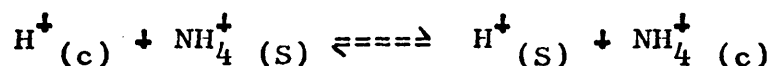
$$10^{9.2} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{H}^+][\text{NH}_3]}$$

aunque, en realidad, además de la reacción ácido-base, se produce una reacción de intercambio, por lo que el equilibrio no estará tan desplazado como se piensa hacia la de

recha, debido a la falta de movilidad del H^+ y por el posible impedimento de penetración del NH_3 en la red de la matriz.

En la práctica, es posible realizar esta transformación sin más que agitar una determinada masa del cambiador en forma H^+ intercambiable, durante un tiempo suficientemente largo, en el seno de una disolución amoniacal, y según la bibliografía (423, 424) esto es suficiente para el caso del $PZr(H^+)$.

Sin embargo, a fin de conseguir el producto en forma NH_4^+ en su totalidad, hemos considerado conveniente el poner una determinada masa de cambiador en forma H^+ intercambiable en el seno de una disolución de NO_3NH_4 2 M llevando, posteriormente, a agitación durante tres horas. Por lo tanto, la reacción que se produce será de intercambio



El producto obtenido se filtra sobre placa secando a $50^\circ C$ en estufa.

III.2.2.- Estudio termogravimétrico.

A fin de determinar la estabilidad térmica de los productos empleados como cambiadores, tanto el obtenido en forma ácida por precipitación en disolución cinéticamente controlada como el resultante de su transformación en forma NH_4^+ intercambiable, se ha llevado a cabo un estudio termogravimétrico de ambos.

Las muestras han sido sometidas a un calentamiento constante con una velocidad de $300^\circ\text{C}/\text{hora}$, registrándose gráficamente las pérdidas de masa a diversas temperaturas.

A la vista de los termogramas representados en la figura nº 6 podemos deducir la gran estabilidad térmica del cambiador, tanto en forma H^+ como NH_4^+ intercambiables. Así, para el $\text{PZr}(\text{H}^+)$ únicamente se produce una pérdida de peso entre la temperatura ambiente y 100°C , a partir de los cuales se obtiene un tramo totalmente recto hasta los 900°C . En el caso del $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ la pérdida de masa se produce entre la temperatura ambiente y 150°C .

Esta propiedad es muy importante, pues precisamente es una de las cualidades que se exigen

a los cambiadores iónicos inorgánicos y que los diferen-
cian de las resinas.

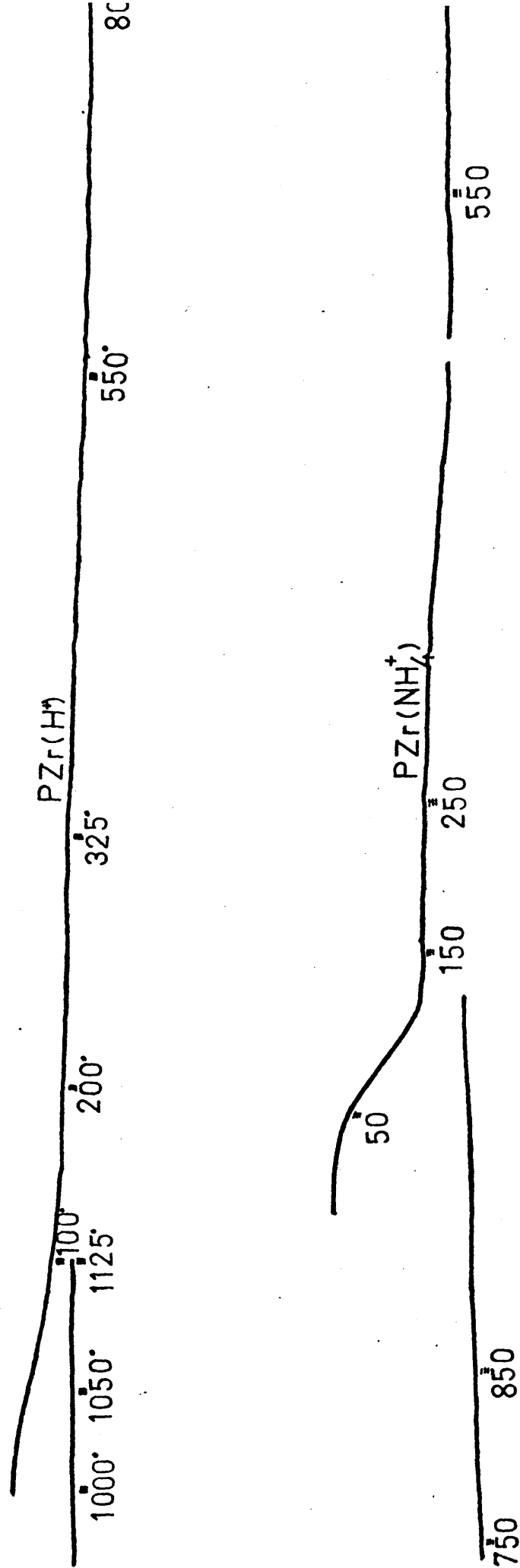


FIG.6 - Termogramas de estabilidad del PZr

III.2.3.- Estudio mediante difracción de rayos X

Hemos llevado a cabo un estudio de la cristalinidad del producto empleado como cambiador, -- $\text{PZr(H}^+)$. Para ello se ha registrado el difractograma que se representa en la figura nº 7. Para su obtención hemos empleado el método de polvo, utilizando un generador Philips P.W. 1010 y un difractómetro acoplado P.W. 1051 Philips con radiación K_{α} de Cu y filtro de Ni.

De la gráfica se deduce que el producto sintetizado por precipitación en disolución homogénea es medianamente cristalino, presentando algunos picos más bien anchos. Consultadas las fichas A.S.T.M. se comprueba que el producto no está tabulado, por lo que no conocemos su posible fórmula exacta.

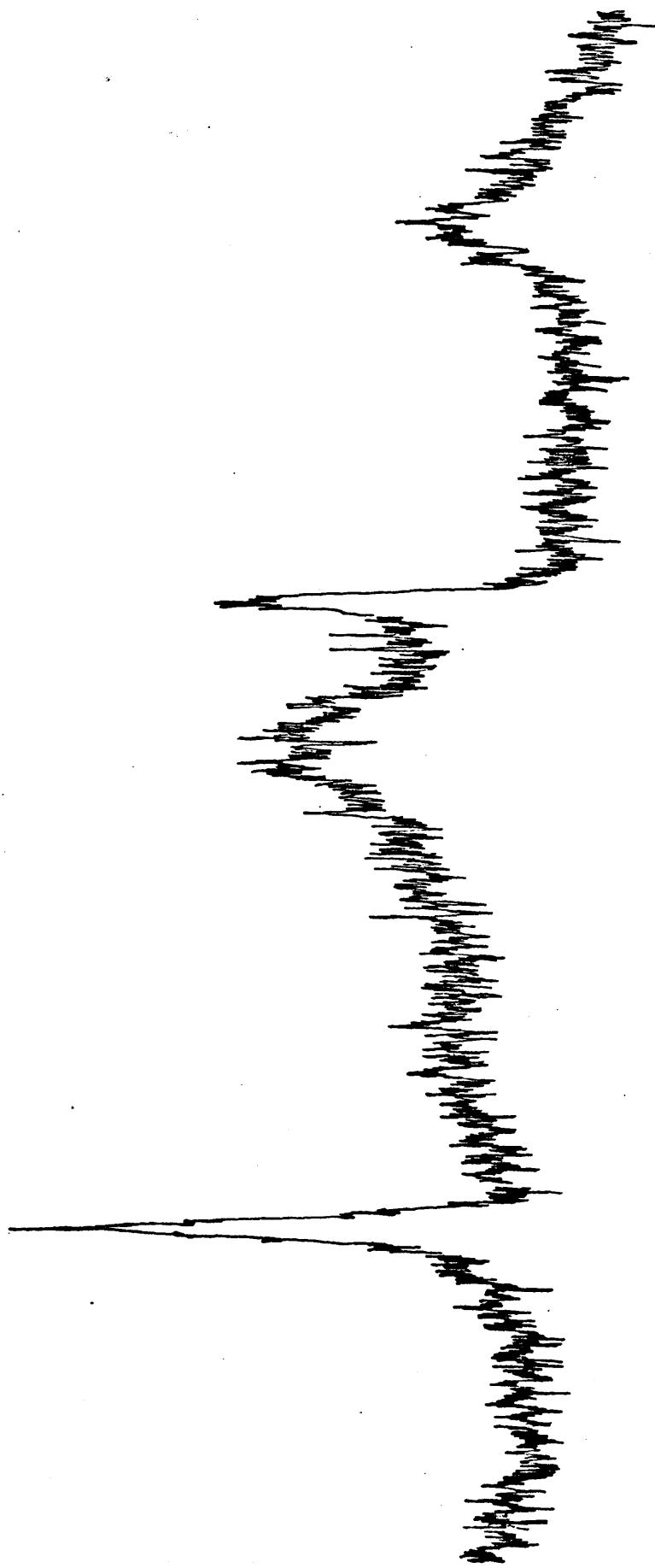


FIG.7 - Espectro de difracción de rayos X del PZr obtenido
por precipitación en disolución homogénea a $\text{pH} = 1$

III.2.4.- Estudio mediante espectrofotometría infrarroja.

A fin de determinar si el producto - sintetizado presentaba alguna impureza determinable de interés, se ha realizado un análisis mediante IR que representamos en la figura 8. El análisis se ha llevado a cabo empleando briquetas de BrK en un aparato Perkin-Elmer modelo 325.

A la vista de la figura podemos deducir que el producto no presenta impurezas de interés - dado que las únicas bandas que aparecen son las debidas a la tensión del enlace O-H hacia 3500 cm^{-1} y otra menor, correspondiente a la flexión de ese mismo enlace hacia 1600 cm^{-1} . Se observa, asimismo, una banda muy intensa que corresponde a la banda de enlace P-O del grupo fosfato, - entre 1000 y 1200 cm^{-1} . Aparecen además unas bandas más - pequeñas entre 400 y 700 cm^{-1} . Consultada la bibliografía (452) se comprueba que en esa zona del espectro suelen - aparecer las bandas del Zr sea cual sea la forma en que - se encuentre formando parte de la molécula.

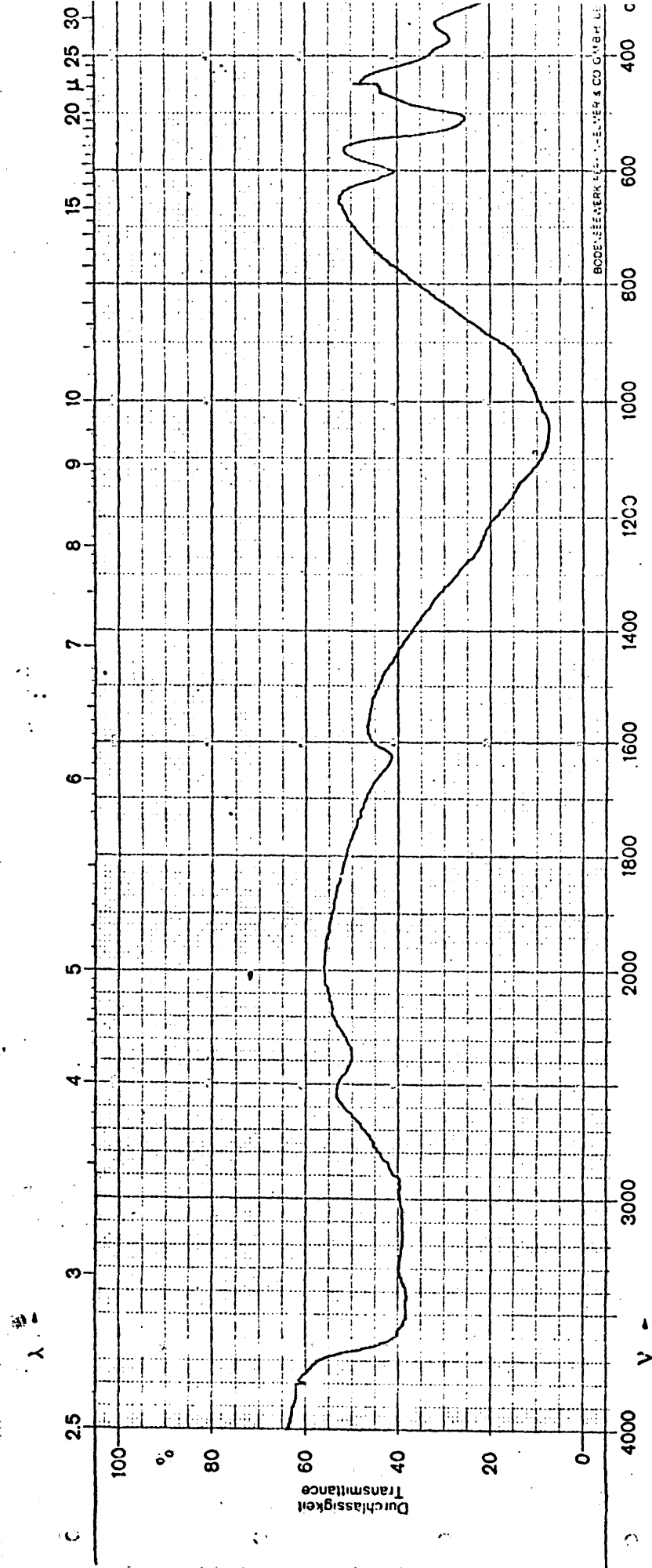


FIG.8 - Espectro de IR del PZr obtenido mediante precipitación cinéticamente controlada a pH=1

III.2.5.- Estudio analítico de la relación --
P/Zr mediante métodos clásicos.

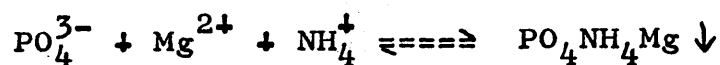
Para llevar a cabo este estudio hemos fundido una determinada cantidad de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\dagger}$ con CO_3Na_2 en la proporción 1/10-20 en peso, durante 5 horas. Posteriormente hemos extraído el PO_4HNa_2 formado hirviendo prolongadamente el residuo en agua destilada.

El residuo sólido resultante es el Zr(IV) en forma de ZrO_2 en su mayor parte. Filtramos la disolución sobre papel Albet 242 y calcinamos a 800°C pesando como ZrO_2 . Mediante el factor Zr/ZrO_2 calculamos los mg de Zr(IV) presentes.

El cálculo de la cantidad de PO_4^{3-} presente en la disolución se realiza mediante una determinación gravimétrica basada en la precipitación de PO_4MgNH_4 y su posterior calcinación a $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}_2$ que pesamos.

A partir de este momento denominaremos, para mayor comodidad, $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\dagger}$ al precipitado en disolución homogénea y $\text{PZr}(\text{H}^+)$ al obtenido en los laboratorios Bio-Rad (U.S.A.)

La precipitación implica:



Se añade sobre la solución de PO_4^{3-} , Cl_2Mg y NH_4OH con agitación intensa hasta viraje del indicador rojo de metilo.

Se ponen en un vaso de precipitado el fundido con el PO_4^{3-} y se añaden los ml de ClH cc necesarios para neutralizar la solución y color rosa del indicador y los ml de Cl_2Mg , calculados en exceso, necesarios para una precipitación completa. A la mezcla fría se añaden unas gotas de rojo de metilo y NH_4OH 1:1 lentamente y con agitación hasta viraje a amarillo del indicador. Se continua la agitación y se añaden 5-7 ml más de NH_4OH cc y se agita de nuevo. Se deja reposar toda la noche y se filtra sobre papel ALBET 242, lavando varias veces el precipitado con NH_4OH 1:20.

Se transfieren papel y precipitado a un crisol de porcelana previamente tarado y calcinado. Se deseca y carboniza el papel a la temperatura más baja posible para asegurar la total combustión del C y se calcina hasta pesada constante el $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mg}$ (a 1000°C). La cantidad en mg de P se calcula teniendo en cuenta el factor $2\text{P}/\text{P}_2\text{O}_7^{2-}$.

La fusión se realiza en crisol de Pt

Tabla 1

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la relación P/Zr

mg $PZr(H^+)^{\pm}$	mmoles P	mmoles Zr	P/Zr
100	0.81	0.41	1.97
100	0.84	0.41	2.04
200	1.42	0.76	1.90
200	1.62	0.73	2.2

III.2.6.- Discusión de los resultados.

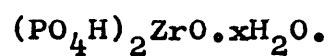
El producto sintetizado en nuestros laboratorios ha sido sometido a un estudio de sus propiedades físicas y químicas. En primer lugar se llevó a cabo un estudio termogravimétrico por el que se comprobó la gran estabilidad térmica del producto, tanto en su forma ácida como amónica intercambiables.

Del estudio mediante difracción de rayos X se deduce que el fosfato de circonio que obtenemos por precipitación cinéticamente controlada es medianamente cristalino y no se encuentra tabulado en las tablas ASTM.

Hemos comprobado, asimismo, que el producto sintetizado posee una elevada pureza, mediante espectrofotometría infrarroja.

Por último hemos determinado mediante métodos clásicos la relación P/Zr, encontrando que debido a la forma de preparación del producto en que empleamos un exceso considerable de ácido fosfórico, esta relación es bastante elevada, alcanzando un valor 2 (mol a mol). Es decir, existe doble nº de moles de P que de Zr por lo-

que proponemos como posible fórmula del producto sintetizado para nuestras experiencias de intercambio la de:



III.3 - Estudio experimental de las propiedades generales del PZr como cambiador iónico.

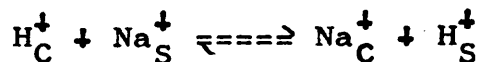
III.3.1.- Valoración alcalimétrica de los grupos funcionales ácidos del $PZr(H^+)^{\pm}$

Las resinas de intercambio iónico - son geles polielectrolíticos. Los cambiadores catiónicos - en forma ácida y los cambiadores aniónicos en forma OH^- - pueden considerarse como ácidos y bases insolubles. En muchos aspectos se comportan como sus homólogos solubles y por lo tanto, pueden valorarse con bases y ácidos patrones. En tales valoraciones el cambiador permanece insoluble pero alcanza el equilibrio con la solución a la que se adiciona el valorante. La neutralización puede seguirse midiendo el pH de la solución sobrenadante mientras se valora. Así, puede realizarse una curva de valoración - de pH para obtener el número de grupos OH^- o H^+ y su pK. Este procedimiento es muy similar, aunque no tan simple, al del caso de ácidos y bases. La curva potenciométrica - ácido-base empleada por primera vez por Griessbach, es un medio excelente para caracterizar un cambiador (432-442).

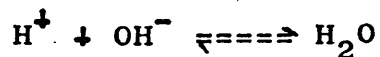
Existen dos procedimientos para llevar a cabo este tipo de valoraciones: valoración directa - y valoración adicionando sal. Comentaremos las posibles - ventajas de uno u otro método y los resultados obtenidos en nuestras experiencias.

A- Valoración Directa

Supongamos que una resina catiónica fuertemente ácida se valora con solución de NaOH. La resina, en forma H^+ , se suspende en agua a la que se adiciona el valorante. Al adicionar el NaOH se produce:



Los H^+ se combinan con los OH^- de la base adicionada



De acuerdo con el principio de Le - Châtelier, la neutralización de los H^+ en solución conduce a la complejación del cambiador, es decir, los Na^+ adicionados son, prácticamente, captados en su totalidad por la resina mientras contenga H^+ . La cantidad de H^+ liberados por la resina es estequiométricamente equivalente a la cantidad de NaOH adicionado. En ese punto el pH de la disolución acuosa sobrenadante permanece constante. Sin embargo, tan pronto como todos los H^+ han sido desplazados de la resina por el Na^+ , el pH de la disolución se eleva bruscamente al adicionar más NaOH. La curva de valoración es similar a la de una disolución de ácido fuerte. El pH inicial de la fase acuosa es más alto, ya que los H^+ son más abundantes en la resina que en fase acuosa. El

número de equivalentes ácidos puede calcularse a partir de la cantidad de valorante adicionado hasta el punto en que se produce el salto de pH.

B- Valoración adicionando una sal

A menudo, se valoran los cambiadores empleando en solución una sal disuelta como el ClNa , ya que las sales tienen poco efecto sobre las curvas de valoración de ácidos y bases aunque varían las curvas de valoración de las resinas. Cuando una resina fuertemente ácida, en forma H^+ , se coloca en el seno de una solución de ClNa , el intercambio comienza incluso antes de adicionar el NaOH y la solución puede llegar a ser ácida, dependiendo su pH de la cantidad de ClNa adicionado, de la relación de volumen de solución a masa de resina y de la capacidad de intercambio de la resina. Al adicionar NaOH se neutraliza la solución progresivamente y, al mismo tiempo, se completa el intercambio. La curva de valoración muestra, así, un aumento gradual en las primeras etapas y un aumento muy elevado en el punto de la neutralización completa.

Para llevar a cabo nuestras experiencias hemos adicionado 10 ml de ClNa 0.1 M a una suspensión de 100 mg de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$, neutralizando posteriormen

te con NaOH 0.1 M. Los resultados obtenidos se exponen a continuación.

meq OH ⁻ /g PZr [±]	0	0.5	0.6	1.1	1.5	1.9	2.5	3.1	3.7
pH	4.2	4.3	4.5	5.3	6.4	7.4	8.5	9.2	9.8

meq OH ⁻ /g PZr [±]	4.3	4.8	5.4	6.0	6.6	7.1	7.8	8.4
pH	10.2	10.5	10.6	10.8	10.9	11.0	11.1	11.15

meq OH ⁻ /g PZr [±]	9.5	10.6
pH	11.2	11.3

Estos resultados se han representado en la figura nº 9.

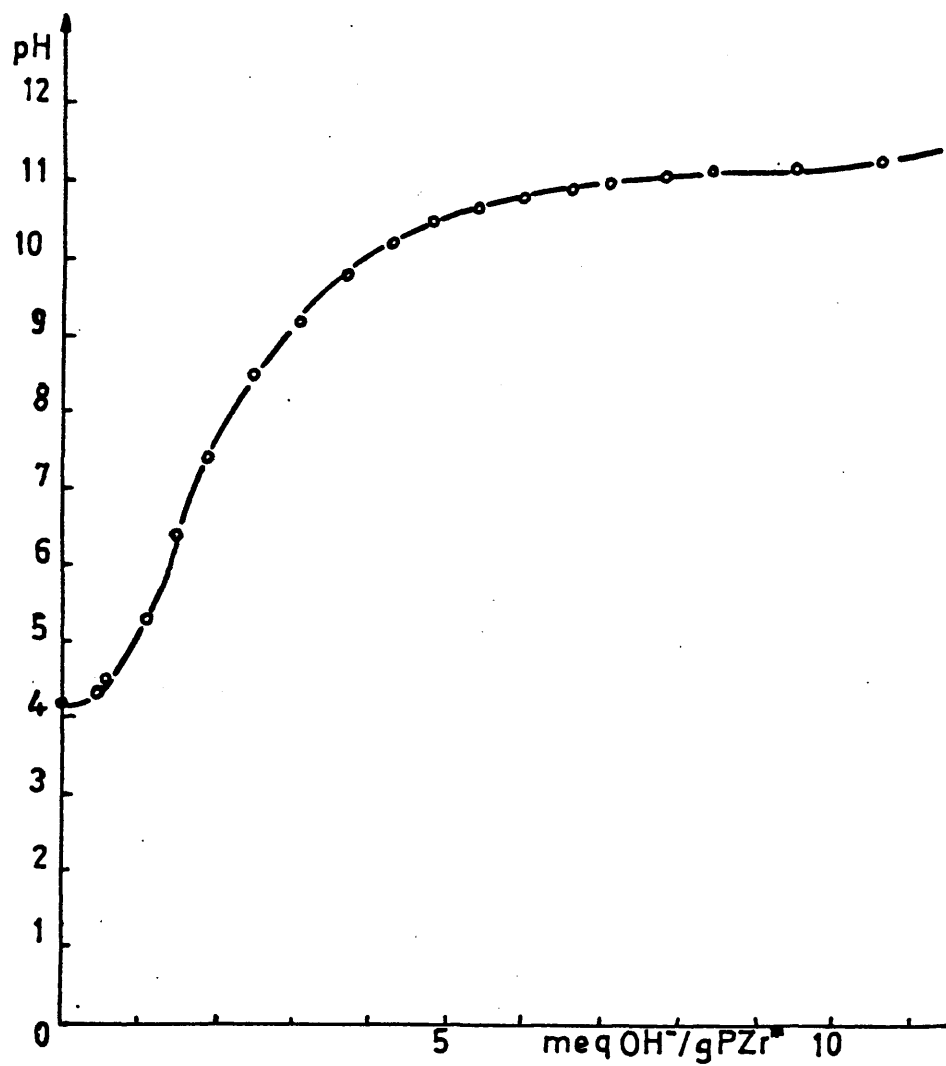


FIG.9 - Curva de neutralización del fosfato de circonio.

III.3.2.- Estudio experimental de las curvas-
de saturación en diversos medios.Capacidad aparente de -
intercambio.

Para llevar a cabo este estudio hemos seguido el método estático como a lo largo de todas nuestras experiencias, siendo el tiempo de agitación de tres horas, y valorando después de alcanzado el equilibrio con ClH o NaOH , dependiendo del pH de la disolución sobrenadante.

Ha sido necesario preparar disoluciones de ClNa 1M y ClNa 0.75 M + NaOH 0.25 M. Debido a la facilidad de carbonatación del NaOH en su manipulación, hemos pesado alrededor de un 20 % más de lo necesario para conseguir la disolución 0.25 M, haciéndole un lavado previo con agua destilada y uniendo posteriormente la masa resultante de NaOH a la de ClNa necesaria para preparar la disolución 0.75 M. Con ello conseguimos que la concentración final de la mezcla sea la adecuada. El factor del NaOH ha sido calculado mediante su valoración frente a un patrón de ftalato ácido de potasio.

Se preparan series de once disoluciones en las que variamos la concentración de ClNa y la de la mezcla $\text{ClNa} + \text{NaOH}$, siendo la masa de cambiador pues-

ta en suspensión con ellas de 0.25 g en todos los casos. Estas disoluciones se preparan con arreglo al esquema ex puesto en la tabla siguiente.

Tabla 2

Disolución	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_{\text{ClNa } 1\text{M}} (V_1 \text{ en ml})$	20	18	16	14	12	10	8	6	4	2	0
$V_{\text{ClNa+NaOH } 1\text{M}} (V_2)$	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
$V \text{ H}_2\text{O}$ destilada	c.s.p. 50 ml (*)										
V disol.orgánico	c.a.c.c. para 20, 40 ó 60 % (**)										

$V_T = \text{volumen total} = V_1 + V_2 + V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{dis.org.}} = 50 \text{ ml}$
en todos los casos.

$V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{dis.org.}} = 30 \text{ ml}$ en todos los casos.

$V_1 + V_2 = 20 \text{ ml}$ en todos los casos.

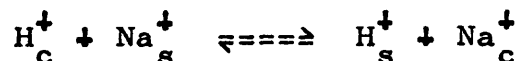
Una vez alcanzado el equilibrio se toman alícuotas de 20 ml de la solución sobrenadante perfectamente clara y se valoran a continuación con $\text{ClH } 0.02 \text{ M}$ ó $\text{NaOH } 0.025 \text{ M}$, calculándose los miliequivalentes de H^+

(*) c.s.p. cantidad suficiente para

(**) c.a.c.c. cantidad adecuada cada caso

o de OH^- en la disolución de equilibrio, de las curvas -
potenciométricas de neutralización.

A partir de los datos así obtenidos
hemos calculado la capacidad de intercambio mediante las
ecuaciones deducidas previamente, partiendo de la suposi-
ción de que la reacción de intercambio sea la siguiente:



donde:

H_c^+ y Na_c^+ son, respectivamente, las concentraciones de
 H^+ y de Na^+ en el interior del cambiador.

H_s^+ y Na_s^+ son, respectivamente, las concentraciones de
los iones H^+ y Na^+ en solución.

Dependiendo de la cantidad de solu-
ción de uno u otro tipo que pongamos, al preparar la diso-
lución para agitar, el pH en el equilibrio puede resultar
ácido o básico.

Si el pH es ácido, básicamente lo --
que ha sucedido ha sido, lo siguiente:

Todo el Na^+ del NaOH ha sido inter-
cambiado y parte del del ClNa. Los OH^- del NaOH han servi-
do para neutralizar parte de los H^+ de intercambio. Así:

miliequivalentes de Na^+ totales = miliequivalentes de H^+ libres + miliequivalentes de H^+ producidos por hidrólisis + miliequivalentes de Na^+ no intercambiados.

miliequivalentes de H^+ intercambiados = miliequivalentes de H^+ libres (valorados con NaOH) + miliequivalentes de NaOH puestos.

Si el pH de la disolución en el equilibrio es básico, se trata de un exceso de NaOH . Así:

miliequivalentes de H^+ intercambiados = miliequivalentes de OH^- totales - (miliequivalentes de OH^- libres + miliequivalentes de OH^- producidos por hidrólisis).

miliequivalentes de OH^- totales = miliequivalentes de NaOH puestos.

miliequivalentes de OH^- libres + miliequivalentes de OH^- producidos por hidrólisis = miliequivalentes de ClH empleados en la valoración.

Para llevar a cabo el estudio en medios hidroorgánicos, hemos empleado dos disolventes orgánicos: metanol y acetona por considerarlos representativos de los dos grandes grupos, alcoholes y cetonas.

Los resultados obtenidos en nues--

tras experiencias son los representados en las figuras - 10 a 14, que corresponden a los expuestos en las tablas - siguientes:

Tabla 3

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medios H_2O - 20 % metanol.

Solución	pH_{eq}	meq OH^- puestos	meq $\text{H}^+ - \text{OH}^-$	meq $\text{H}^+_{\text{int}}/\text{gPZr}^{\pm}$	C_{ap}
1	2.45	0	0.108	0.864	0.864
2	3.00	0.239	0.0375	2.212	2.212
3	5.20	0.479	0.0038	3.882	3.882
4	9.8	0.718	0.0187	5.594	5.594
5	11.7	0.958	0.212	5.968	5.464
6	11.95	1.197	0.481	5.728	5.080
7	12.15	1.437	0.725	5.696	4.496
8	12.2	1.676	0.95	5.808	4.664
9	12.5	1.916	1.112	6.432	4.332
10	12.6	2.155	1.318	6.696	3.840
11	12.65	2.395	1.562	6.664	4.504

En la tabla siguiente podemos observar que en las condiciones estudiadas, H_2O -20% metanol, se ha producido hidrólisis del PZr^{\pm} a partir de la disolución nº 5 en la que el pH es 11.7

Tabla 4

Resultados experimentales obtenidos en la hidrólisis del PZr^{\pm} en medios H_2O - 20 % metanol.

Solución	pH_{eq}	$\text{meq PO}_4\text{H}^{2-}/\text{gPZr}^{\pm}$	% hidrólisis
5	11.7	0.504	3.9
6	11.95	0.648	6.2
7	12.15	1.200	11.5
8	12.2	1.144	10.9
9	12.5	2.100	20.1
10	12.6	2.856	27.4
11	12.65	2.160	20.8

Los resultados expuestos en las tablas precedentes son los correspondientes a los representados en la figura 10.

Tabla 5

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medios H_2O - 40 % metanol.

Solución	pH_{eq}	meq OH^- puestos	$\text{meq H}^+ - \text{OH}^-$	$\text{meq H}^+_{\text{int}}/\text{gPZr}^{\pm}$	C_{ap}
1	2.55	0	---	---	---
2	6.0	0.239	0.005	1.9568	1.9568
3	10.95	0.479	0.022	3.656	3.512
4	11.95	0.718	0.281	3.496	2.944
5	12.1	0.958	0.493	3.720	3.168
6	12.2	1.197	0.768	3.432	2.928
7	12.3	1.437	1.093	2.752	2.096
8	12.3	1.676	1.287	3.112	2.208
9	12.3	1.916	1.418	3.984	2.448
10	12.35	2.185	1.662	3.944	2.340
11	12.4	2.395	1.918	3.816	1.960

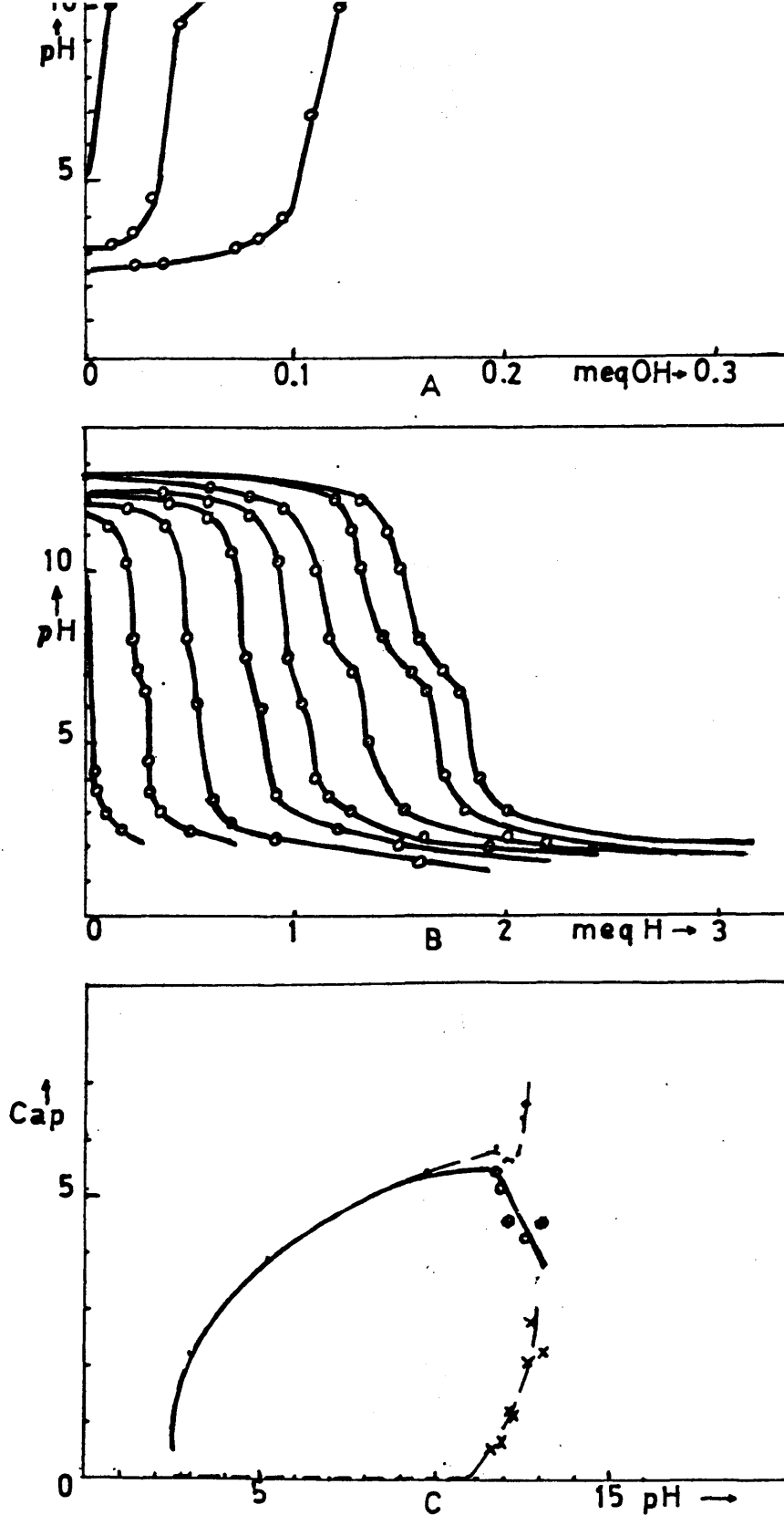


FIG.10 - A y B : curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} realizadas en medio H_2O - 20 % metanol.

C : variación de la capacidad aparente de intercambio del PZr^{\pm} en función del pH en medio H_2O -metanol.
 x — hidrólisis del PZr^{\pm} .

De los resultados expuestos en la tabla nº 5 se deduce que se ha producido hidrólisis del cambiador a partir de pH 10.95

Tabla 6

Resultados experimentales obtenidos
en la hidrólisis del PZr^{\pm} en medios
 H_2O - 40 % metanol.

Solución	pH_{eq}	$\text{meq PO}_4\text{H}^{2-}/\text{gPZr}^{\pm}$	% hidrólisis
3	10.95	0.144	1.38
4	11.95	0.552	5.29
5	12.1	0.552	5.29
6	12.2	0.504	4.83
7	12.3	0.656	6.29
8	12.3	0.904	8.47
9	12.3	1.536	14.73
10	12.35	1.604	15.38
11	12.4	1.856	17.80

Los resultados expuestos en las tablas 5 y 6 corresponden a los representados en la figura nº 11.

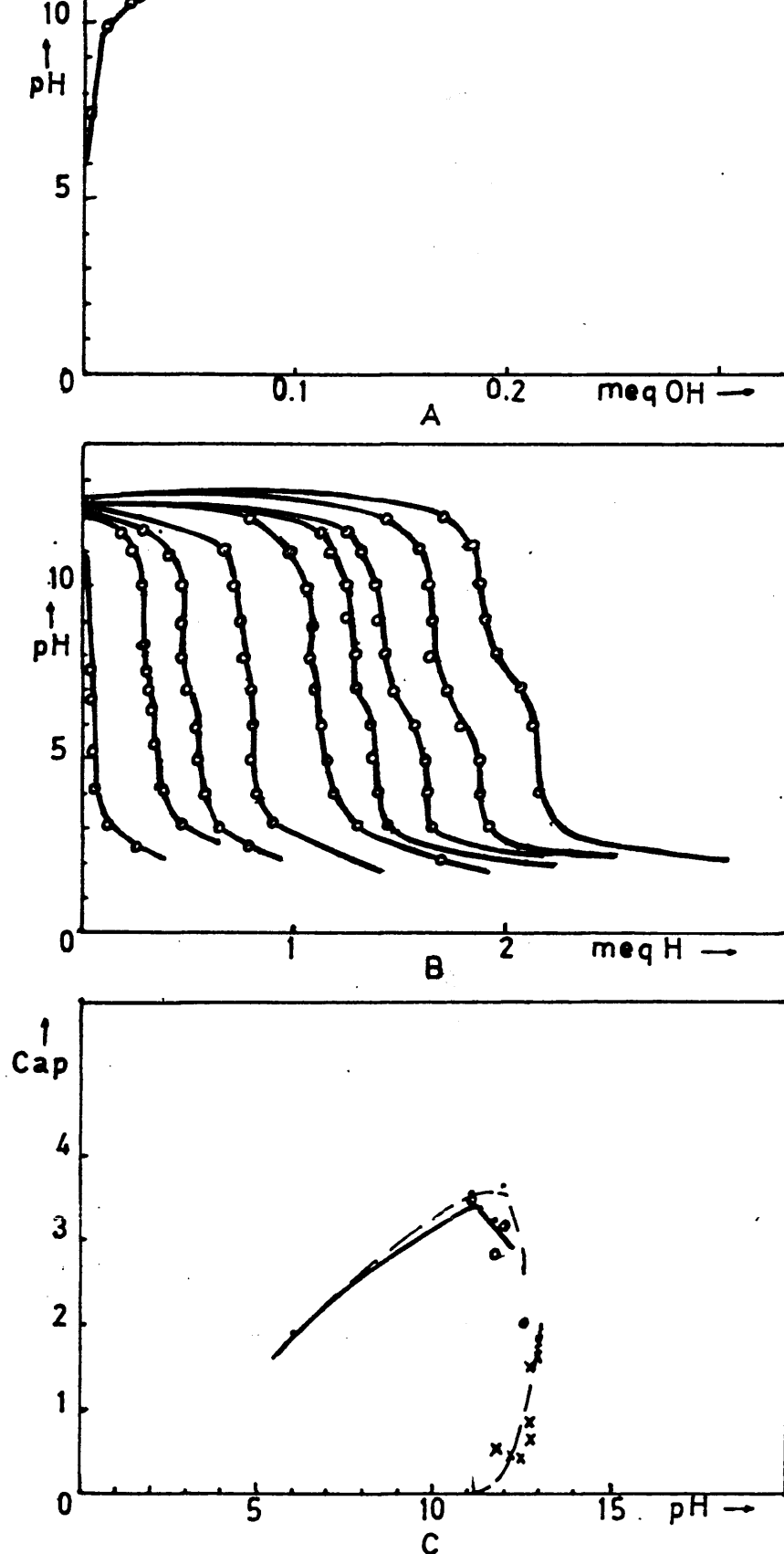


FIG.11 - A y B: curvas potenciométricas de neutralización del PZr^\pm realizadas en medio H_2O - 40 % metanol.

C: variación de la capacidad aparente de intercambio del PZr^\pm en función del pH en medio H_2O -40% metanol $\circ-\circ$
 \times — hidrólisis del PZr^\pm

Tabla 7

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medio H_2O - 60 % metanol.

Solución	pH_{eq}	meq OH^- puestos	meq $H^+ - OH^-$	meq $H^+_{int}/gPZr^{\pm}$	C_{ap}
1	2.5	0	0.08	0.64	0.64
2	5.75	0.239	0.0187	2.062	2.062
3	11.4	0.479	0.0687	3.282	3.082
4	11.7	0.718	0.218	4.00	3.744
5	11.9	0.958	0.506	3.616	3.320
6	12.1	1.197	0.837	2.880	2.480
7	12.15	1.437	1.043	3.152	2.752
8	12.2	1.676	1.343	2.664	2.312
9	12.25	1.916	1.575	2.728	2.232
10	12.3	2.155	1.918	1.896	1.424
11	12.3	2.395	1.937	3.664	3.162

A partir de pH 11.4 se produce la hidrólisis del cambiador. Los resultados que lo confirman se exponen en la tabla siguiente.

Tabla 8

Resultados experimentales obtenidos en la hidrólisis del PZr^{\pm} en medios H_2O - 60 % metanol.

Solución	pH_{eq}	meq $PO_4H^{2-}/gPZr^{\pm}$	% hidrólisis
3	11.4	0.200	1.89
4	11.7	0.256	2.43
5	11.9	0.296	2.81
6	12.1	0.400	3.80
7	12.15	0.400	3.80
8	12.2	0.352	3.34
9	12.25	0.496	4.71
10	12.3	0.472	4.48
11	12.3	0.504	4.78

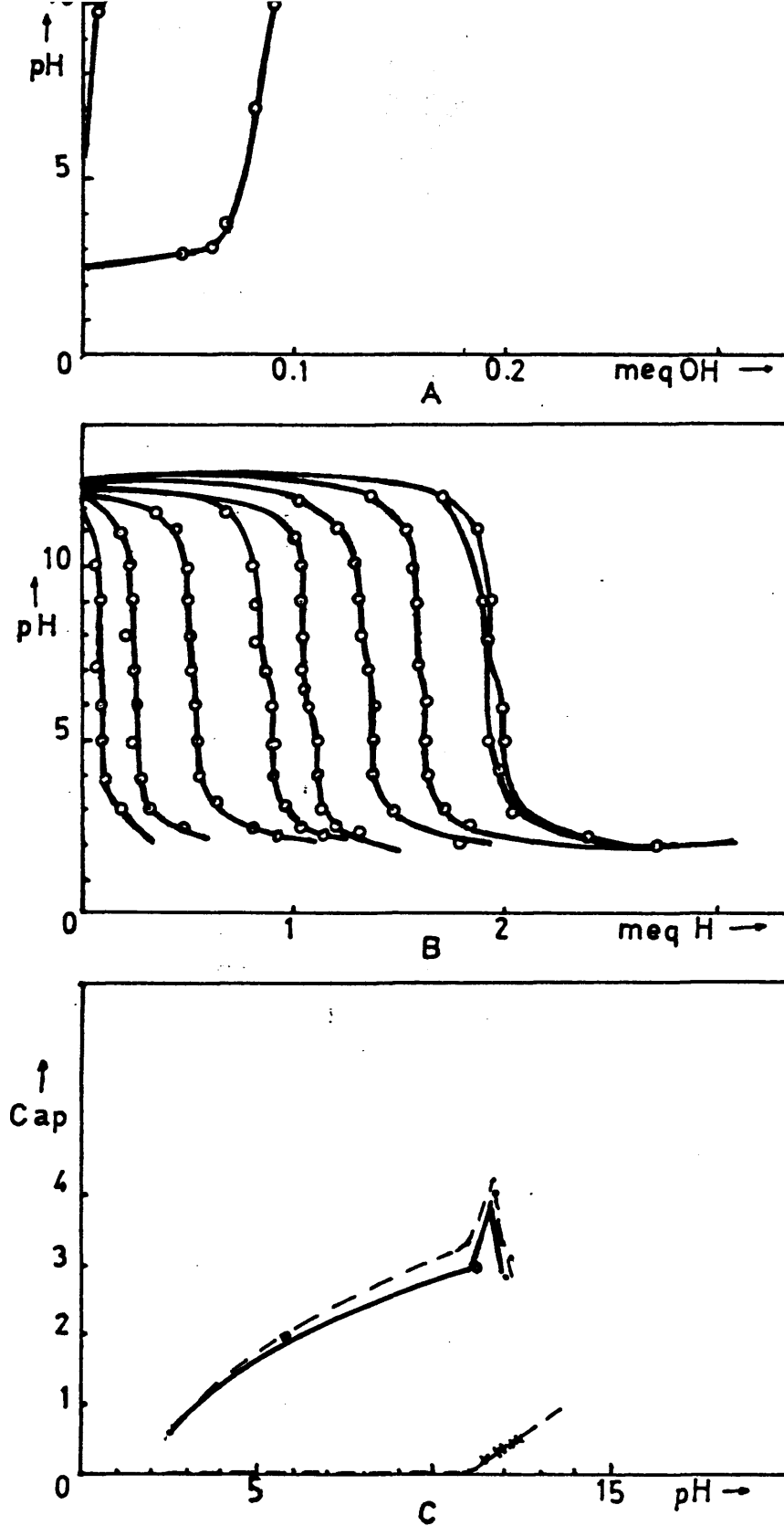


FIG.12 - A y B: curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} realizadas en medio H_2O -60 % metanol.

C: variación de la capacidad aparente de intercambio del PZr^{\pm} en función del pH en medio H_2O -60 % metanol o—o, x—x hidrólisis del PZr^{\pm} .

Los resultados de las dos tablas precedentes han sido representados en la figura 12.

Observando las figuras 10, 11 y 12, se aprecia que para los tres porcentajes de metanol empleados, se obtiene una meseta entre pH 6 y 11 aproximadamente. Las capacidades aparentes obtenidas varían entre 2-3 meq H^+ /g PZr^{\pm} para 60 % de metanol, 3-4 meq H^+ /g PZr^{\pm} para 40 % de metanol y 4-6 meq H^+ /g PZr^{\pm} para el 20 % de metanol. Por lo tanto, conforme disminuye la constante dieléctrica del medio, el intercambio es menor.

Otro punto a tener en cuenta es el hecho de que conforme aumenta el % de disolvente orgánico en solución, se adelanta la hidrólisis del producto.

Hemos realizado un estudio análogo empleando acetona como disolvente orgánico y los resultados obtenidos en nuestras experiencias son los que exponemos en las tablas siguientes.

Tabla 9

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medio H_2O - 20 % acetona.

Solución	pH_{eq}	meq OH^- puestos	meq $\text{H}^+ - \text{OH}^-$	meq $\text{H}^+_{\text{int}}/\text{gPZr}^{\pm}$	C_{ap}
1	2.4	0	0.116	0.928	0.928
2	2.95	0.239	0.041	2.322	2.322
3	5.3	0.479	0.004	3.862	3.862
4	7.5	0.718	0.0025	5.764	5.764
5	11.65	0.958	0.131	6.616	5.968
6	12.0	1.197	0.375	6.576	5.128
7	12.2	1.437	0.625	6.486	4.886
8	12.3	1.676	0.837	6.712	4.712
9	12.45	1.916	1.031	7.080	4.528
10	12.5	2.155	1.256	7.192	4.096
11	12.55	2.395	1.462	7.464	4.560

La hidrólisis del producto sintetizado se produce a partir de pH 11.65 y los resultados obtenidos son los de la tabla siguiente.

Tabla 10

Resultados experimentales obtenidos en la hidrólisis del PZr^{\pm} en medio H_2O - 20 % acetona.

Solución	pH_{eq}	meq $\text{PO}_4\text{H}^{2-}/\text{g PZr}^{\pm}$	% hidrólisis
5	11.65	0.648	6.28
6	12.0	1.448	14.0
7	12.2	1.600	15.5
8	12.3	2.000	19.4
9	12.45	2.552	24.7
10	12.5	3.096	30.0
11	12.55	2.904	28.2

Estos resultados se representan en la figura nº13

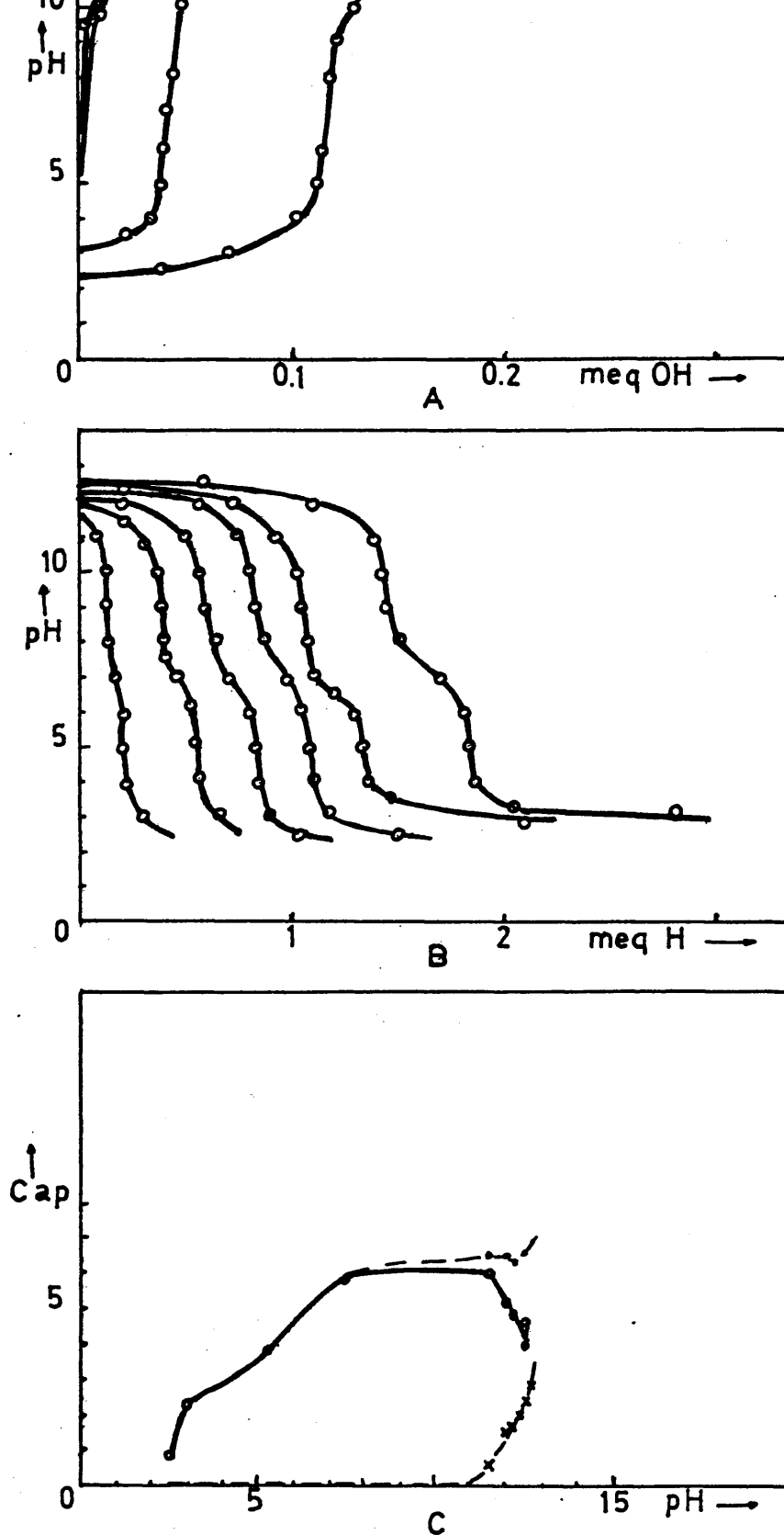


FIG.13 - A y B: curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} realizadas en medio H_2O -20 % acetona.

C: variación de la capacidad aparente de intercambio del PZr^{\pm} en función del pH en medio H_2O -20% acetona ●—○, x—x hidrólisis del PZr^{\pm} .

Tabla 11

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medio H_2O - 40 % acetona.

Solución	pH_{eq}	meq OH^- puestos	meq $\text{H}^+ - \text{OH}^-$	meq $\text{H}^+_{\text{int}}/\text{gPZr}^{\pm}$	C_{ap}
1	2.2	0.000	0.166	1.228	1.228
2	2.95	0.239	0.045	2.272	2.272
3	5.75	0.479	0.0043	3.868	3.868
4	7.4	0.718	0.0025	5.764	5.764
5	11.95	0.958	0.118	6.720	5.968
6	12.15	1.197	0.300	7.176	5.728
7	12.35	1.437	0.487	7.600	5.600
8	12.4	1.676	0.687	7.912	5.408
9	12.5	1.916	0.550	10.928	10.928
10	12.65	2.155	1.175	7.840	5.440
11	12.65	2.395	0.955	11.520	11.520

Se produce hidrólisis a partir de pH 11.95 como se puede apreciar de los resultados expuestos en la tabla siguiente

Tabla 12

Resultados experimentales obtenidos en la hidrólisis del PZr^{\pm} en medio - H_2O - 40 % acetona.

Solución	pH_{eq}	meq $\text{PO}_4\text{H}^{2-}/\text{gPZr}^{\pm}$	% hidrólisis
5	11.95	0.752	7.2
6	12.15	1.448	13.8
7	12.35	2.000	19.2
8	12.4	2.504	24.0
9	12.5	---	---
10	12.65	2.400	23.0
11	12.65	---	---

Estos resultados se representan en la figura nº 14

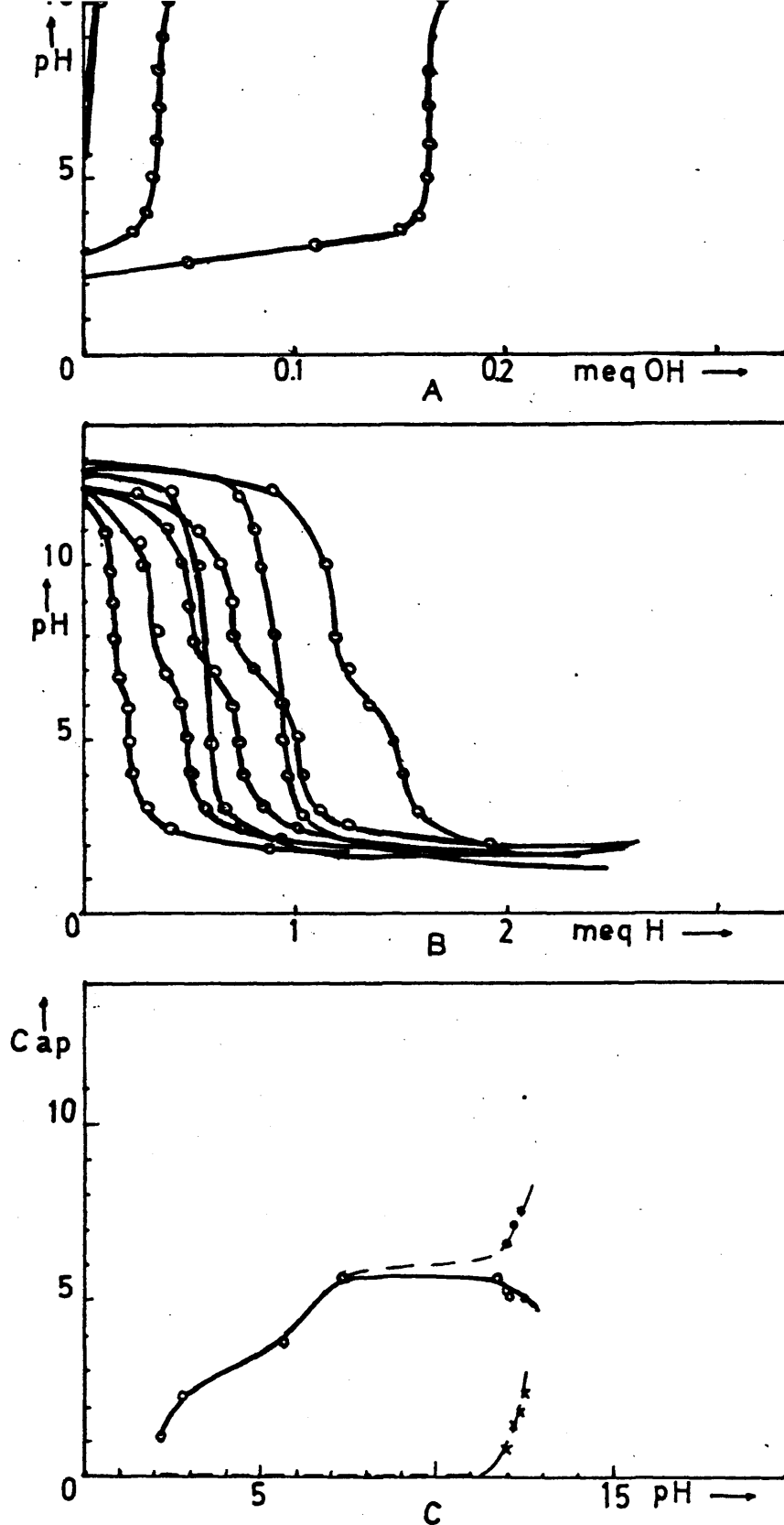


FIG.14 - A y B: curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medio H_2O - 40 % acetona.

C: variación de la capacidad aparente de intercambio del PZr^{\pm} en función del pH en medio H_2O -40 % acetona $\circ - \circ$, $\times - \times$ hidrólisis del PZr^{\pm}

Como se observa, a pH 12.5 y 12.65 - parece lógico suponer que se diera hidrólisis, y sin embargo, hemos obtenido un único punto de equivalencia en el estudio de las curvas potenciométricas correspondientes, apareciendo, además en las disoluciones un precipitado en forma de agujas probablemente de PO_4Na_3 , debido a que la disminución de la constante dieléctrica favorece la precipitación de la sal.

Tabla 13

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas potenciométricas de neutralización del PZr^{\pm} en medio H_2O - 60 % acetona.

Solución	pH_{eq}	meq OH^- puestos	meq $\text{H}^+ - \text{OH}^-$	meq $\text{H}^+_{\text{int}}/\text{gPZr}^{\pm}$
1	2.1	0.000	2.212	17.694
2	2.55	0.239	0.756	7.960
3	4.5	0.479	0.037	4.128
4	7.0	0.718	0.050	6.144
5	11.35	0.958	0.0425	7.324
6	11.0	1.197	0.012	9.457
7	11.5	1.437	0.022	11.322
8	11.55	1.676	0.042	13.074
9	11.4	1.916	0.019	15.178
10	12.0	2.155	0.056	16.795
11	11.35	2.395	0.025	18.960

Estos resultados llevados a una gráfica dan una nube de puntos de la que es imposible sacar conclusiones.

Hemos repetido la experiencia obteniendo resultados semejantes. Tanto en una como en otra ocasión aparece un precipitado al añadir la acetona sobre la mezcla de $\text{ClNa} + \text{NaOH}$ 1 M que desaparece por simple agitación (antes de homogeneizar cristaliza el ClNa , pero -- después aumenta la constante dieléctrica y se redisuelve)

En el equilibrio y a partir de la disolución de pH 11.35 aparece un precipitado de aspecto casi gelatinoso que no llega a depositarse totalmente y hace que la separación de fases sea bastante difícil ya que no podemos recurrir a filtrar a causa de la posible evaporación del disolvente orgánico durante la operación. Este precipitado debe ser la causa de la obtención de -- puntos de equivalencia totalmente dispersos en las valoraciones potenciométricas.

De los resultados obtenidos se deduce que la zona de pH en que el intercambio es máximo -- se sitúa entre 7 y 11 aproximadamente, en que para los dos porcentajes de acetona estudiados la capacidad aparente de intercambio máxima varia entre 5-6 meq/g.

Hemos de considerar que la acetona no es un disolvente muy ácido ni muy básico y a la vez -- muy poco disociante, debido a que su constante dieléctrica es muy pequeña. De ello se deduce, ~~ser~~ lógica la aparición de precipitados cuando la concentración de acetona en disolución es muy elevada.

III.3.3.- Estudio experimental de las isotermas y leyes generales de intercambio.

Los equilibrios de intercambio en general, han sido objeto de estudio por numerosos investigadores y debido a ello hay tambien un gran número de ecuaciones y parámetros que intentan dar información sobre el comportamiento de los cambiadores.

Nosotros vamos a aplicar tres de esas leyes al cambiador que empleamos en nuestras experiencias y por lo tanto, en unas condiciones específicas como es el empleo de disolventes orgánicos. El estudio se ha llevado a cabo en dos de los medios empleados a lo largo de todo nuestro trabajo. Hemos elegido como suficientemente representativos un alcohol y una cetona (metanol y acetona) y hemos comprobado la gran influencia del disolvente en los fenómenos que se producen.

En la mayoría de los estudios realizados más recientemente sobre los equilibrios de intercambio iónico, se han intentado aplicar ecuaciones empíricas o semiempíricas a los resultados experimentales. En un principio, las ecuaciones que se aplicaron fueron modificaciones de la ley de acción de masas, o de las isotermas de adsorción del tipo de las de Langmuir o Freundlich.

En la actualidad, estos estudios tienen más bien interés-histórico.

Probablemente, el primer intento de aplicar una ecuación a los equilibrios de intercambio, fue el realizado por Gans (8) que aplicó la ley de acción de masas en su forma más simple, es decir, sin coeficientes de actividad, y obtuvo resultados semejantes a los ya conseguidos hasta entonces por otros investigadores, en el sentido de que al aumentar la concentración de ión a intercambiar, aumenta la cantidad del ión intercambiado.

Se emplearon distintas ecuaciones - como la de WIEGNER-JENNY (443-445)

$$y = K \left(\frac{C}{C_0 - C} \right)^{1/p} \quad \text{donde}$$

y - iones intercambiados por unidad de peso del cambiador

C - concentración, en el equilibrio, del ión intercambiado

C₀ - concentración inicial del ión intercambiable - en solución

K y p - constantes empíricas

Esta ecuación está estrechamente relacionada con las isotermas de adsorción de Freundlich

$$y = KC^{1/p}$$

La ecuación más conveniente que nos sugiere Vageler (446) es la que se refiere a las isotermas de adsorción de Langmuir

$$y = \bar{Q} \frac{Q}{Q + C} \quad \text{donde}$$

Q - cantidad de iones intercambiables en solución

\bar{Q} - capacidad aparente del cambiador

C - constante empírica

La ecuación empleada por Rothmund y Kornfeld (447) fue

$$\frac{C^{-Z} \frac{B}{A}}{C^{-Z} \frac{A}{B}} = K \left(\frac{C^{-Z} \frac{B}{A}}{C^{-Z} \frac{A}{B}} \right)^{1/p}$$

La fórmula que aplicamos nosotros se basa en todas las anteriores

$$X = \frac{V}{m} (C_o - C)$$

$\frac{V}{m}$ - constante que depende de nuestras condiciones

C_o - concentración inicial del ión intercambiable en solución

C - concentración en el equilibrio del ion intercambiable en solución

Nosotros hacemos la representación-

gráfica de $\log \frac{C}{1 - X_c}$ frente a $\log \frac{S}{1 - X_s}$, siendo

$$X_c = \frac{X}{C_T} \quad \text{donde } C_T = \text{capacidad total de intercambio}$$

$$X_s = \frac{C}{C_o}$$

Puede considerarse que se trata de una mezcla entre la forma más simple de la ley de acción de masas en que $p=1$ y las isothermas de adsorción de Freundlich en la que interviene $1/p$.

Todas estas ecuaciones pueden aplicarse a los resultados experimentales, sin más que elegir en forma conveniente las constantes empíricas, pero dada la gran variedad de ecuaciones esto puede ser complicado.

En la actualidad hay más conexión entre unas ecuaciones y otras, ya que existen relaciones teóricas entre la ley de acción de masas y las isothermas de adsorción.

La ley de Walton, que nosotros estudiamos, se basa en la representación gráfica en la que expresamos que conforme aumenta la concentración de ión intercambiable en solución, aumenta la cantidad del ión que se intercambia, y además lo hace de forma exponencial, por lo que representamos logaritmos.

Aplicamos la misma fórmula que para

la ley de Rothmund-Kornfeld, representando gráficamente $-\log X$ frente a $\log C$.

Otra forma de caracterizar los equilibrios de intercambio es mediante isothermas de intercambio. Se trata de una representación gráfica que, en principio, abarca todas las condiciones experimentales posibles a una temperatura dada. Cualquier conjunto de condiciones experimentales (concentración de la solución, aumento relativo de los iones, etc...) corresponde a un punto de la superficie de la isoterma. El equilibrio puede describirse también mediante el factor de separación, coeficiente de selectividad, coeficiente de reparto, ... Como regla general, esos parámetros varían con las condiciones experimentales, y cualquier valor específico de uno de ellos corresponde únicamente a un punto sobre la superficie de la isoterma. No hay normas fijas respecto al parámetro -- que se debe emplear para describir el equilibrio.

Las isothermas de intercambio muestran la variación de composición iónica del cambiador en función de las condiciones experimentales. Pueden emplearse varios caminos para representarlas. Por regla general, se representa la fracción equivalente del ión contrario A en el cambiador frente a la fracción equivalente del ión en solución, mientras que se mantienen constantes las otras variables. La fracción iónica equivalente se define como:

$$X_A = \frac{Z_A^m A}{Z_A^m A + Z_B^m B} \quad \delta \quad X_A = \frac{Z_A^m A}{Z_i^m i}$$

En un sistema hipotético en que el cambiador no muestra preferencia por A o por B, las fracciones iónicas equivalentes, en el cambiador, son las mismas. En tal caso, la isoterma es lineal y al representar \bar{X}_a frente a X_a se obtiene la diagonal del diagrama de una familia de curvas que dependen de las concentraciones totales de la solución. Dependiendo de la preferencia del cambiador por uno u otro ión, la isoterma se curva alejándose o acercándose a la diagonal.

La afinidad de los cambiadores por un ión o por otro tiene varias causas físicas, que son, en general, bien conocidas. Una de las causas principales es la valencia de los iones a intercambiar. El efecto es puramente electrostático y se da incluso en sistemas ideales. Como norma general, el cambiador prefiere iones de mayor valencia y esta preferencia aumenta con la dilución de la solución, siendo mayor en los cambiadores de mayor masa molecular.

En el estudio de la ley de Walton, empleamos series de disoluciones de ClK y ClNa en concentraciones de 0.8, 0.4, 0.2, 0.1, 0.04 y 0.01 M con un 20, 40 ó 60 % de disolvente orgánico, hasta un volumen total de 50 ml.

Para la ley de Rothmund-Kornfeld y las isothermas de intercambio, las concentraciones empleadas son 0.05, 0.1 y 0.2 M en Na^+ ó K^+ con un 20, 40 ó 60 % de disolvente orgánico.

Después de proceder como se ha explicado en III.1.3., realizamos las medidas necesarias por fotometría de llama.

Es preciso preparar disoluciones patrón de concentraciones adecuadas para realizar las correspondientes curvas de calibrado. Atendiendo a la bibliografía consultada estas disoluciones se han preparado según las siguientes concentraciones: 0, 50, 75, 100, 125, 150 y 200 ppm para Na^+ y 0, 10, 15, 20, 30, 40 y 50 ppm para K^+ con un 20 % de disolvente orgánico en todos los casos. La concentración problema se obtiene por interpolación en la curva de calibrado, y con los valores obtenidos representamos gráficamente los parámetros adecuados.

En la ley de Walton representamos $\log C$ frente a $\log X$.

La variable X se obtiene según la fórmula =

$$X = \frac{V}{m} (C_o - C) \text{ donde}$$

m = masa del cambiador (0.250 g en nuestras experiencias)

V - volumen de disolución puesto en contacto con el cambiador (50 ml)

C_0 - concentración de catión alcalino inicial (varía en cada disolución)

C - concentración de catión alcalino después de alcanzado el equilibrio.

En el estudio de las isotermas de intercambio, empleamos disoluciones de igual concentración, variando el volumen de Na^+ ó K^+ en cada caso. Se preparan series de diferentes concentraciones para los dos iones en estudio, siendo 0.05; 0.1 y 0.2 M. Variamos el volumen de Na^+ o K^+ y la concentración de disolvente orgánico.

Una vez preparadas las disoluciones de forma adecuada, se introducen en un erlenmeyer con 0.250 g de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ y agitamos con ayuda del agitador oscilante durante dos horas, dejándolo reposar lo suficiente para que la disolución sobrenadante se vea perfectamente clara, procediendo entonces a la medida por fotometría de llama.

Midiendo, pues, la concentración del ión que queda en solución después de alcanzado el equilibrio, podemos calcular los valores de X que es la misma variable estudiada en la ley de Walton:

$$X = \frac{V}{m} (C_0 - C)$$

Representamos posteriormente X_c fren

te a X_s , siendo :

$$X_c = X/C_T \quad \text{y} \quad X_s = C/C_o \quad \text{donde}$$

C_T - capacidad total de intercambio que varía,
como se vio en III.3.2., con la constante
dieléctrica del medio y la concentración
de disolvente orgánico en disolución.

El estudio de la ley de Rothmund-~~...~~
-Kornfeld, se ha llevado a cabo empleando las mismas diso
luciones y en idénticas condiciones operatorias que para
las isothermas de intercambio. Los cálculos son los mismos
que para las isothermas y una vez hallados los valores de
 X_c y X_s , representamos $\log \frac{X_c}{1-X_c}$ frente a $\log \frac{X_s}{1-X_s}$

III.3.3.1.- Estudio de la ley de Walton, aplicada al $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$ en medios semiacuosos formados por H_2O -metanol y H_2O -acetona.

Las disoluciones empleadas han sido preparadas con arreglo al siguiente esquema:

Solución nº 1

20 ml de Na^+ o K^+ 2 M
disolvente orgánico v.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 2

20 ml de Na^+ o K^+ 1 M
disolvente orgánico v.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 3

20 ml de Na^+ o K^+ 0.5 M
disolvente orgánico v.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 4

20 ml de Na^+ o K^+ 0.25 M
disolvente orgánico v.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 5

20 ml de Na^+ o K^+ 0.1 M
disolvente orgánico v.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 6

20 ml de Na^+ o K^+ 0.025 M
disolvente orgánico v.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Los resultados obtenidos son los expuestos en las tablas 14 a 17.

v.a.c.c. volumen adecuado en cada caso
c.s.p. cantidad suficiente para



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
BIBLIOTECA

Tabla 14

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Walton, para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} en medios formados por H_2O -metanol.

V/m	C_o	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
		log X	log C	log X	log C	log X	log C
200	0.80	-1.3979	-0.2218	-1.3979	-0.2218	-1.3979	-0.221
200	0.40	-1.6990	-0.5229	-1.6566	-0.4624	-1.6990	-0.522
200	0.20	-2.0000	-0.8239	-2.0000	-0.8239	-2.0000	-0.823
200	0.10	-2.3010	-1.1249	-2.3010	-1.1249	-2.3010	-1.124
200	0.04	-2.6990	-1.5229	-2.6990	-1.5229	-2.6990	-1.522
200	0.01	---	---	---	---	---	---

Tabla 15

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Walton, para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} en medios formados por H_2O -acetona.

V/m	C_o	20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
		logX	logC	logX	logC	logX	logC
200	0.80	-1.3979	-0.2218	-1.3979	-0.2218	-1.3979	-0.2218
200	0.40	-1.6990	-0.5229	-1.6990	-0.5229	-1.6990	-0.5229
200	0.20	-2.0000	-0.8239	-2.0000	-0.8239	-2.0000	-0.8239
200	0.10	-2.3010	-1.1249	-2.3010	-1.1249	-2.3010	-1.1249
200	0.04	-2.6990	-1.5229	-2.6990	-1.5229	-2.6990	-1.5229
200	0.01	---	---	---	---	---	---

Los resultados expuestos en las tablas precedentes son los que hemos representado en la figura --
nº 15

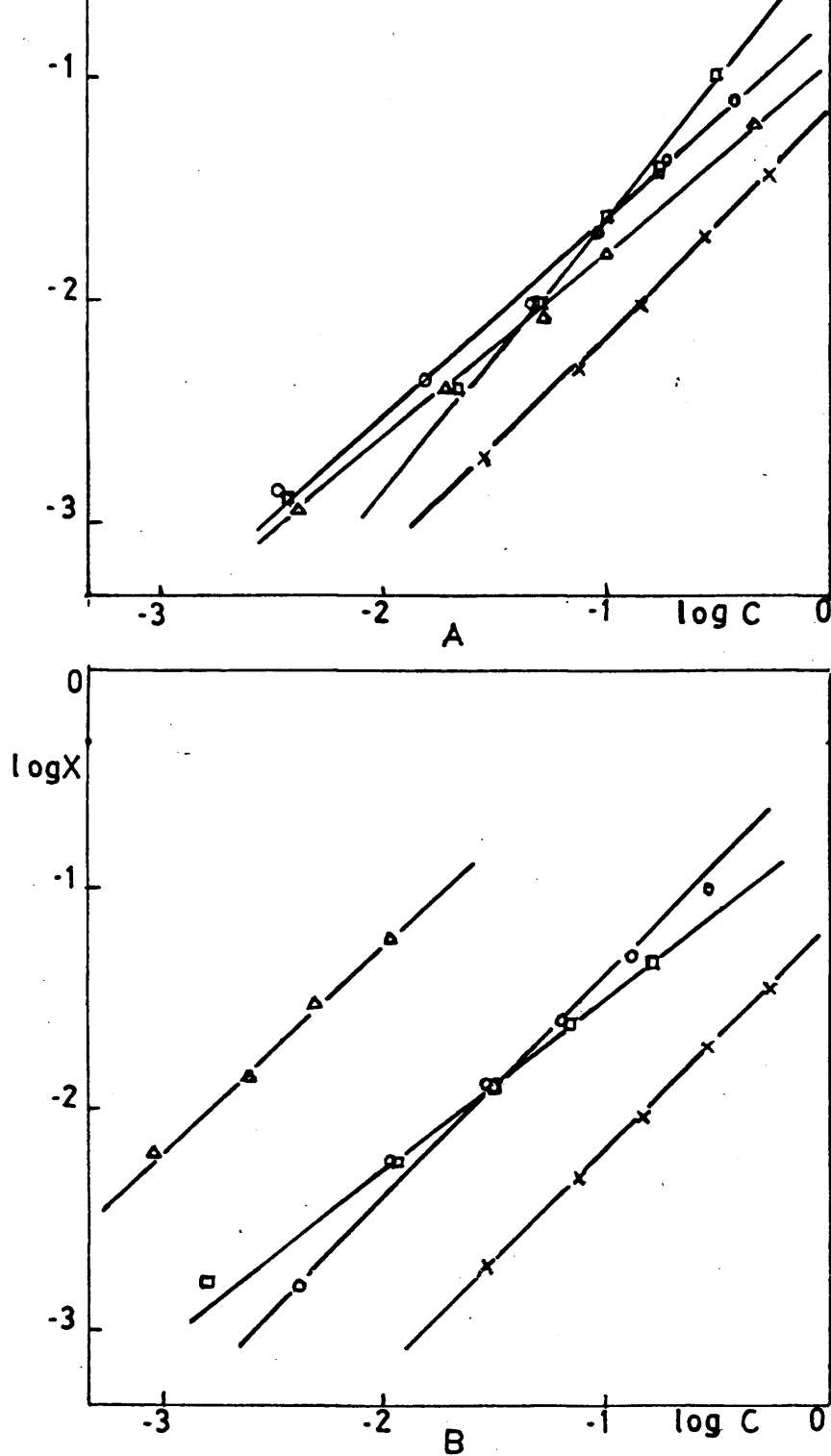


FIG.15 - A:Representación de la ley de Walton en medio H₂O-metanol.

B:Representación de la ley de Walton en medio H₂O-acetona.

x — x ClNa , 20, 40, 60% disolvente orgánico

o — o ClK , 20% disolvente orgánico

Δ — Δ ClK , 40% disolvente orgánico

□ — □ ClK , 60% disolvente orgánico

Tabla 16

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Walton, para el intercambio $K^+ - H^+$ sobre PZr^{\pm} en medios formados por H_2O - metanol.

V/m	C_o	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
		logX	logC	logX	logC	logX	log
200	0.80	-1.0931	-0.4023	-1.2299	-0.3022	-1.0269	-0.48
200	0.40	-1.4078	-0.6882	-2.0757	-0.4461	-1.3768	-0.72
200	0.20	-1.6904	-1.0088	-1.7695	-0.9393	-1.6556	-1.00
200	0.10	-1.9872	-1.3134	-2.0846	-1.2305	-2.0000	-1.3
200	0.04	-2.3372	-1.7697	-2.4080	-1.6891	-2.3768	-1.72
200	0.01	-2.8539	-2.5528	-2.9400	-2.3786	-2.8794	-2.46

Tabla 17

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Walton, para el intercambio $K^+ - H^+$ sobre PZr^{\pm} en medios formados por H_2O - acetona.

V/m	C_o	20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
		logX	logC	logX	logC	logX	log
200	0.80	-1.0061	-0.5129	-0.9666	-1.5935	---	--
200	0.40	-1.2924	-0.8386	-1.2418	-1.9547	-1.3382	-0.76
200	0.20	-1.5800	-1.1662	-1.5268	-2.2916	-1.5935	-1.14
200	0.10	-1.8665	-1.4962	-1.8285	-2.5935	-1.8928	-1.44
200	0.04	-2.2426	-1.9431	-2.2017	-3.0395	-2.2503	-1.92
200	0.01	-2.8069	-2.6635	-2.7852	-3.7471	-2.7799	-2.77

Los resultados expuestos en las dos tablas precedentes corresponden a los representados en la figura nº 15

III.3.3.2.- Estudio de las curvas de equilibrio
para el PZr^{\pm} , realizado en medios semiacuosos formados por
 H_2O -metanol y H_2O -acetona.

Para llevar a cabo este estudio experimental, hemos preparado disoluciones de ClK y ClNa de concentraciones 0.05 , 0.1 y 0.2 M con 20,40 ó 60 % de disolvente orgánico, de las que hemos tomado los siguientes volúmenes: 10,15,20,25 y 30 ml.

Los resultados obtenidos en nuestras experiencias los exponemos en las tablas 18 a 28.

Tabla 18.

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} . ClNa 0.05 M y H_2O -metanol.

V/m	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	1.39×10^{-3}	0.653	1.49×10^{-4}	0.762	1.30×10^{-4}	0.805
0.060	2.02×10^{-3}	0.664	2.03×10^{-4}	0.783	1.85×10^{-4}	0.816
0.080	2.52×10^{-3}	0.685	2.44×10^{-4}	0.805	2.16×10^{-4}	0.838
0.100	3.15×10^{-3}	0.685	2.88×10^{-4}	0.816	2.52×10^{-4}	0.849
0.120	3.77×10^{-3}	0.685	3.25×10^{-4}	0.826	2.59×10^{-4}	0.870

Tabla 19

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre $\text{PZr}^{\pm} \cdot \text{ClNa}$ 0.1 M y H_2O -metanol.

V/m	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	2.26×10^{-4}	0.718	3.39×10^{-4}	0.729	3.80×10^{-4}	0.707
0.060	3.25×10^{-4}	0.729	4.88×10^{-4}	0.740	4.99×10^{-4}	0.751
0.080	4.34×10^{-4}	0.729	6.50×10^{-4}	0.740	5.78×10^{-4}	0.783
0.100	5.42×10^{-4}	0.729	8.13×10^{-4}	0.740	6.50×10^{-4}	0.805
0.120	6.51×10^{-4}	0.729	9.76×10^{-4}	0.740	7.36×10^{-4}	0.816

Tabla 20

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre $\text{PZr}^{\pm} \cdot \text{ClNa}$ 0.2 M y H_2O -metanol.

V/m	20 % metanol		40 % metanol		60 % meyanol	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	6.25×10^{-4}	0.609	7.59×10^{-4}	0.696	7.81×10^{-4}	0.707
0.060	8.86×10^{-4}	0.631	1.06×10^{-3}	0.718	1.28×10^{-3}	0.718
0.080	1.01×10^{-3}	0.685	1.30×10^{-3}	0.740	1.39×10^{-3}	0.739
0.100	1.17×10^{-3}	0.707	1.49×10^{-3}	0.761	1.59×10^{-3}	0.761
0.120	1.30×10^{-3}	0.729	1.79×10^{-3}	0.761	1.74×10^{-3}	0.782

Los resultados expuestos en las tres tablas precedentes son los representados en la figura 16

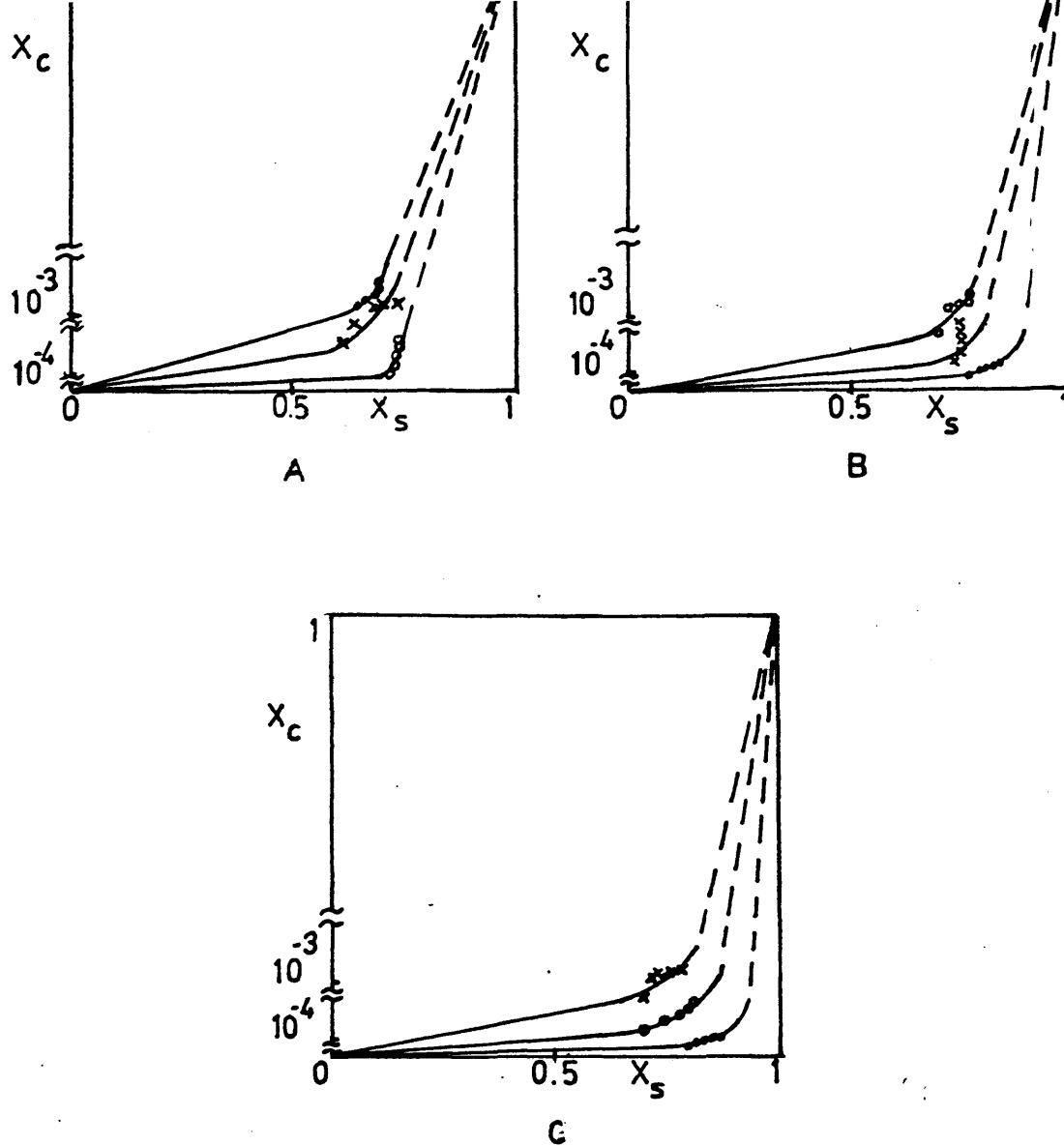


FIG.16 - Curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ para PZr^{\pm}

A - Sistema H_2O -20 % metanol

B - Sistema H_2O -40 % metanol

C - Sistema H_2O -60 % metanol

●—● ClNa 0.05 M , ○—○ ClNa 0.1 M , ×—× ClNa 0.2M

Tabla 21

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre $\text{PZr}^{\pm} \cdot \text{ClNa}$ 0.05 M y H_2O -acetona.

V/m	20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	2.53×10^{-3}	0.696	7.88×10^{-5}	0.783	9.00×10^{-4}	0.892
0.060	3.80×10^{-3}	0.696	1.18×10^{-4}	0.783	1.08×10^{-3}	0.914
0.080	4.34×10^{-3}	0.740	1.42×10^{-4}	0.805	1.25×10^{-3}	0.925
0.100	5.19×10^{-3}	0.761	1.57×10^{-4}	0.827	1.34×10^{-3}	0.936
0.120	5.96×10^{-3}	0.761	1.89×10^{-4}	0.827	1.34×10^{-3}	0.946

Tabla 22

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre $\text{PZr}^{\pm} \cdot \text{ClNa}$ 0.1 M y H_2O -acetona.

V/m	20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	9.37×10^{-5}	0.859	8.66×10^{-5}	0.870	1.23×10^{-4}	0.816
0.060	1.08×10^{-4}	0.892	1.52×10^{-4}	0.848	1.84×10^{-4}	0.816
0.080	1.44×10^{-4}	0.892	2.03×10^{-4}	0.848	2.74×10^{-4}	0.794
0.100	1.80×10^{-4}	0.892	2.53×10^{-4}	0.848	2.45×10^{-4}	0.816
0.120	2.16×10^{-4}	0.892	3.04×10^{-4}	0.848	3.24×10^{-4}	0.838

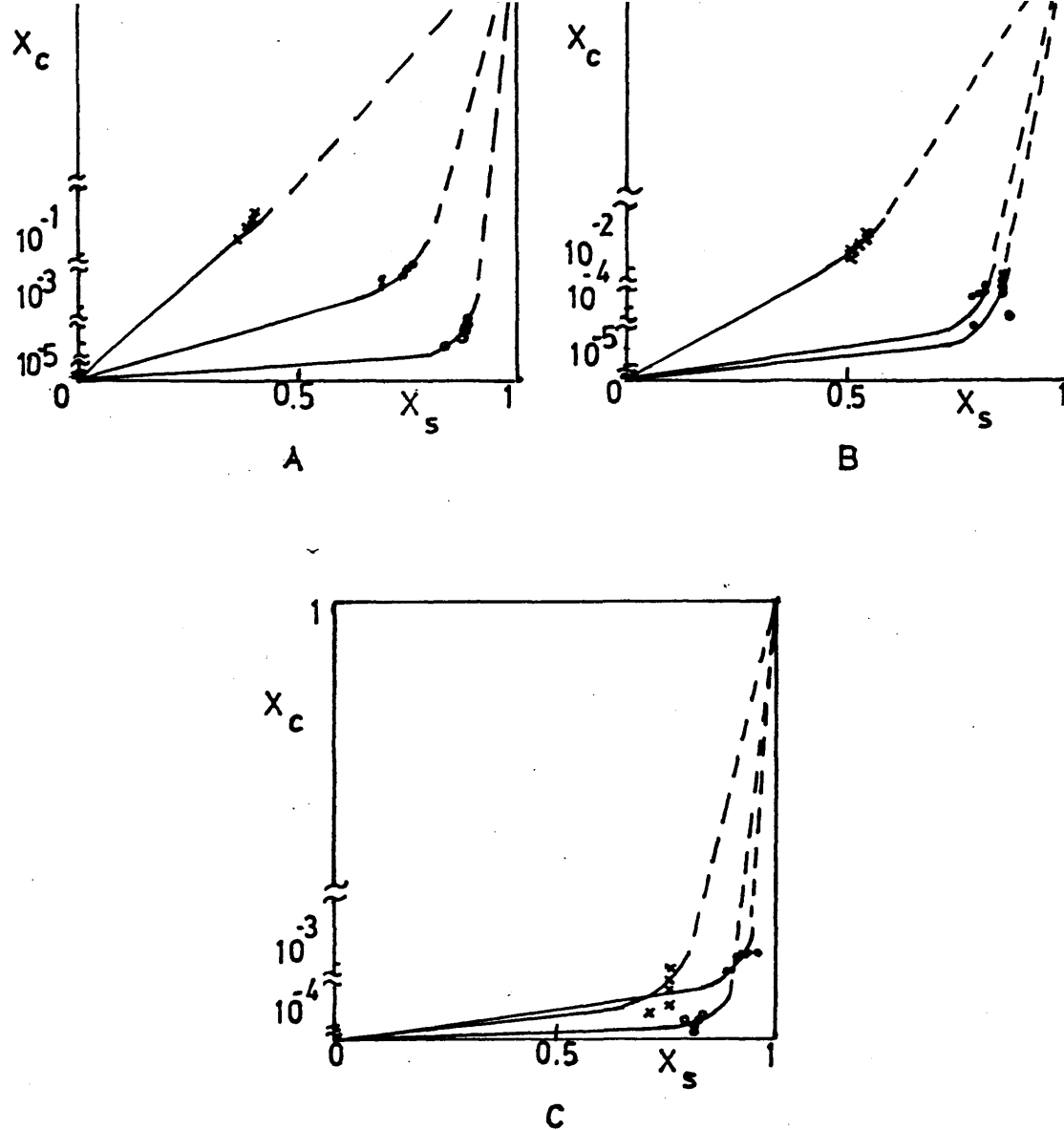


FIG.17 - Curvas de equilibrio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ para PZr^{\pm}

A - Sistema H_2O -20 % acetona

B - Sistema H_2O -40 % acetona

C - Sistema H_2O -60 % acetona

●—● ClNa 0.05 M, ○—○ ClNa 0.1 M, x—x ClNa 0.2 M

Tabla 23

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio de $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre $\text{PZr}^{\pm} \cdot \text{ClNa}$ 0.2 M y H_2O -acetona.

V/m	20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	0.021	0.370	1.63×10^{-2}	0.511	3.47×10^{-4}	0.739
0.060	0.631	0.370	2.44×10^{-2}	0.511	4.77×10^{-4}	0.761
0.080	0.041	0.381	3.18×10^{-2}	0.522	6.36×10^{-4}	0.761
0.100	0.050	0.402	3.80×10^{-2}	0.544	7.95×10^{-4}	0.761
0.120	0.059	0.402	4.56×10^{-2}	0.544	9.54×10^{-4}	0.761

Los resultados de las tres tablas anteriores han representado en la figura 17.

Tabla 24

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio $\text{K}^+ - \text{H}^+$ sobre $\text{PZr}^{\pm} \cdot \text{ClK}$ 0.05 M y H_2O -metanol

V/m	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	3.23×10^{-4}	0.192	4.65×10^{-4}	0.256	5.22×10^{-4}	0.217
0.060	4.69×10^{-4}	0.217	6.46×10^{-4}	0.310	6.67×10^{-4}	0.332
0.080	6.00×10^{-4}	0.249	7.93×10^{-4}	0.365	8.05×10^{-4}	0.396
0.100	7.31×10^{-4}	0.268	9.63×10^{-4}	0.384	9.21×10^{-4}	0.447
0.120	8.70×10^{-4}	0.275	1.12×10^{-3}	0.402	1.05×10^{-3}	0.473

Tabla 25

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio K^+-H^+ sobre $PZr^{\pm}.ClK$ 0.1 M y H_2O -metanol.

V/m	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	4.93×10^{-4}	0.384	7.79×10^{-4}	0.377	1.46×10^{-2}	0.563
0.060	6.94×10^{-4}	0.422	1.05×10^{-3}	0.441	1.99×10^{-2}	0.601
0.080	9.04×10^{-4}	0.435	1.25×10^{-3}	0.486	2.57×10^{-2}	0.614
0.100	1.10×10^{-3}	0.448	1.49×10^{-3}	0.537	3.01×10^{-2}	0.639
0.120	1.26×10^{-3}	0.473	1.74×10^{-3}	0.537	3.48×10^{-2}	0.652

Tabla 26

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio K^+-H^+ sobre $PZr^{\pm}.ClK$ 0.2 M y H_2O -metanol.

V/m	20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
1.00	1.80×10^{-2}	0.550	2.62×10^{-2}	0.581	3.17×10^{-2}	0.524
1.50	2.64×10^{-2}	0.563	3.86×10^{-2}	0.588	4.71×10^{-2}	0.529
2.00	3.29×10^{-2}	0.588	4.99×10^{-2}	0.601	5.93×10^{-2}	0.555
2.50	3.99×10^{-2}	0.601	6.03×10^{-2}	0.614	7.20×10^{-2}	0.568
3.00	4.63×10^{-2}	0.614	6.90×10^{-2}	0.632	7.98×10^{-2}	0.601

Los resultados expuestos en las tablas 24, 25 y 26 se han representado en la figura nº 18.

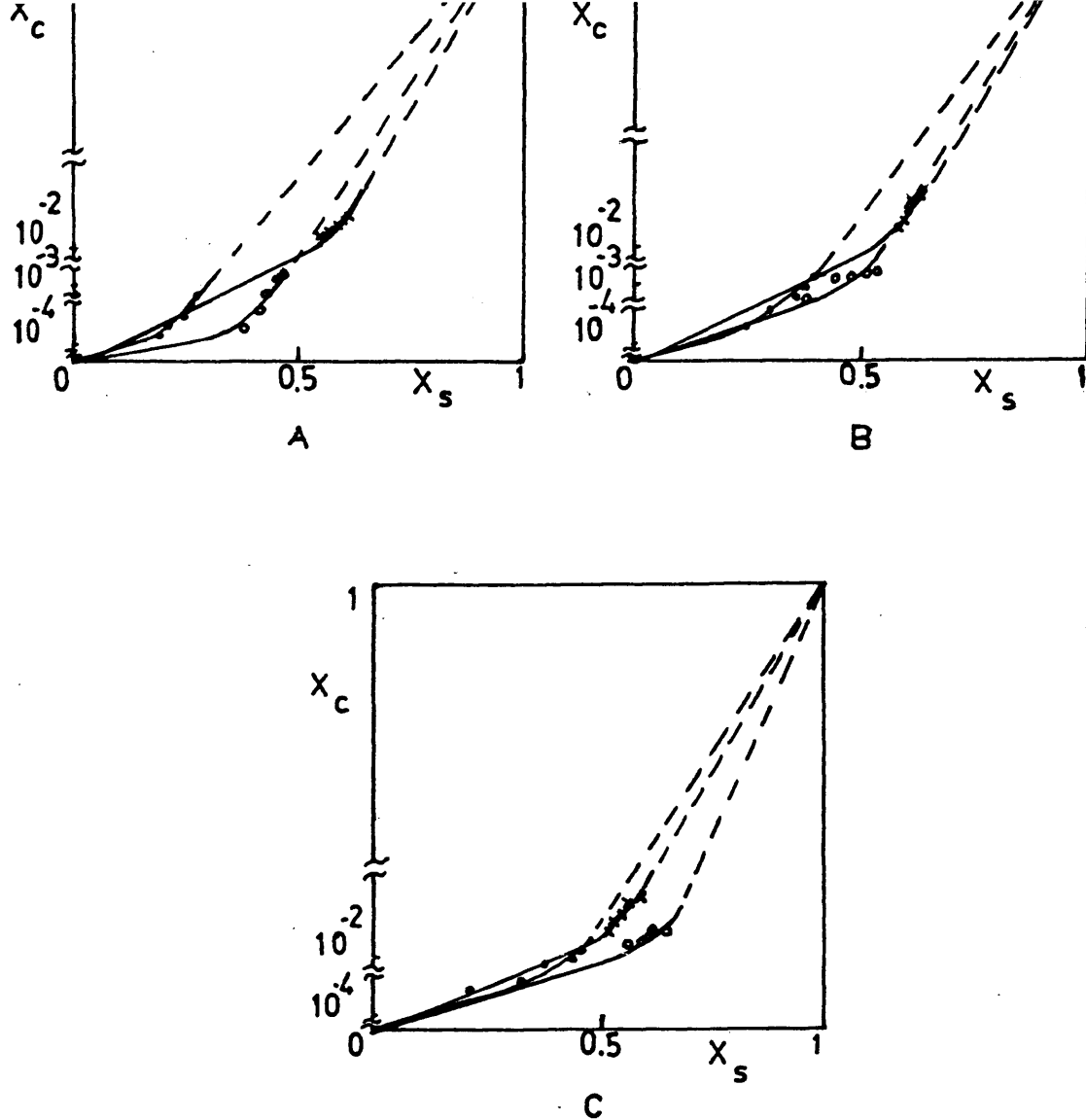


FIG.18 - Curvas de equilibrio $\text{K}^+ - \text{H}^+$ para PZr^{\pm}

A - Sistema H_2O -20 % metanol

B - Sistema H_2O -40 % metanol

C - Sistema H_2O -60 % metanol

●—● $\text{ClK } 0.05 \text{ M}$, ○—○ $\text{ClK } 0.1 \text{ M}$, ×—× $\text{ClK } 0.2 \text{ M}$

Tabla 27

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio K^+-H^+ sobre $PZr^{\pm}.ClK$ 0.05 M y H_2O -acetona.

V/m	20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
	X_c	X_s	X_c	X_s	X_c	X_s
0.040	1.26×10^{-3}	0.230	2.71×10^{-4}	0.256	2.71×10^{-4}	0.135
0.060	1.88×10^{-3}	0.230	3.85×10^{-4}	0.294	3.72×10^{-4}	0.256
0.080	2.50×10^{-3}	0.256	5.04×10^{-4}	0.307	4.62×10^{-4}	0.307
0.100	3.12×10^{-3}	0.256	6.31×10^{-4}	0.307	5.46×10^{-4}	0.345
0.120	3.72×10^{-3}	0.280	7.42×10^{-4}	0.320	6.42×10^{-4}	0.356

Tabla 28

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de las curvas de equilibrio K^+-H^+ sobre $PZr^{\pm}.ClK$ 0.1, 0.2 M y H_2O -20 % acetona.

V/m	ClK 0.1 M		ClK 0.2 M	
	X_c	X_s	X_c	X_s
0.100	4.02×10^{-4}	0.396	2.08×10^{-3}	0.376
0.150	5.91×10^{-4}	0.409	3.02×10^{-3}	0.396
0.200	7.71×10^{-4}	0.422	5.91×10^{-3}	0.409
0.250	9.55×10^{-4}	0.427	7.83×10^{-3}	0.414
0.300	1.15×10^{-3}	0.427	9.55×10^{-3}	0.427

Los resultados expuestos en las dos tablas precedentes corresponden a los representados en la figura 19.

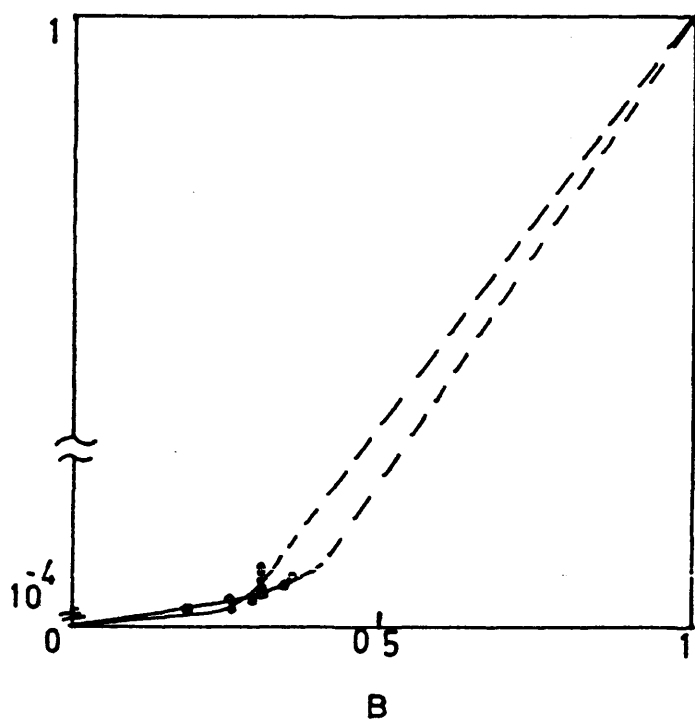
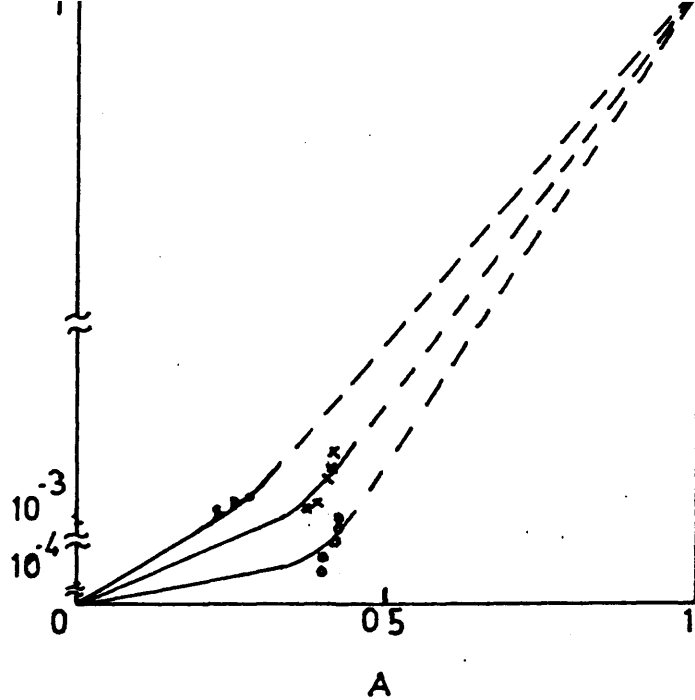


FIG.19 - Curvas de equilibrio K^+-H^+ para PZr^{\pm}

A - Sistema H_2O -20 % acetona

•—• CLK 0.05 M, ○—○ CLK 0.1M, ×—× CLK 0.2

B - Sistema H_2O -40 % acetona —•—

Sistema H_2O -60 % acetona —○—

III.3.3.3.- Estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld, aplicada al $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\ddagger}$ en medios semiacuosos formados por H_2O -metanol y H_2O -acetona.

Para llevar a cabo el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld en medios semiacuosos, metanol - H_2O y acetona- H_2O , se han utilizado los datos obtenidos en las experiencias realizadas para el estudio de las -- isothermas de intercambio o curvas de equilibrio.

Una vez calculada la concentración de catión en el equilibrio, hallamos el valor de C tal como explicamos con anterioridad, y calculamos X_c y X_s de igual forma que para las isothermas de intercambio.

Representando $\log X_c / 1 - X_c$ frente a $\log X_s / 1 - X_s$ obtenemos unas familias de rectas que son -- las representadas en las gráficas 20 y 21. Los resultados obtenidos en nuestras experiencias son los expuestos en las tablas 29 a 39.

Tabla 29

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} .
 ClNa 0.05 M y H_2O -metanol.

20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-3.5870	0.2742	-3.8268	0.5038	-3.8861	0.61
-3.6946	0.2945	-3.6925	0.5575	-3.7328	0.64
-3.5986	0.3385	-3.6126	0.6160	-3.6655	0.712
-3.5017	0.3385	-3.5406	0.6464	-3.5986	0.748
-3.4227	0.3385	-3.4885	0.6785	-3.5867	0.826

Estos resultados se representan en la figura nº 20.

Tabla 30

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} .
 ClNa 0.1 M y H_2O -metanol.

20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-3.6459	0.4048	-3.4698	0.4298	-3.4089	0.382
-3.5017	0.4281	-3.3116	0.4533	-3.3019	0.478
-3.3575	0.4281	-3.1871	0.4533	-3.2381	0.557
-3.2660	0.4281	-3.0899	0.4533	-3.1871	0.616
-3.1851	0.4281	-3.0106	0.4533	-3.1331	0.646

Los resultados anteriores corresponden a los representados en la figura 20.

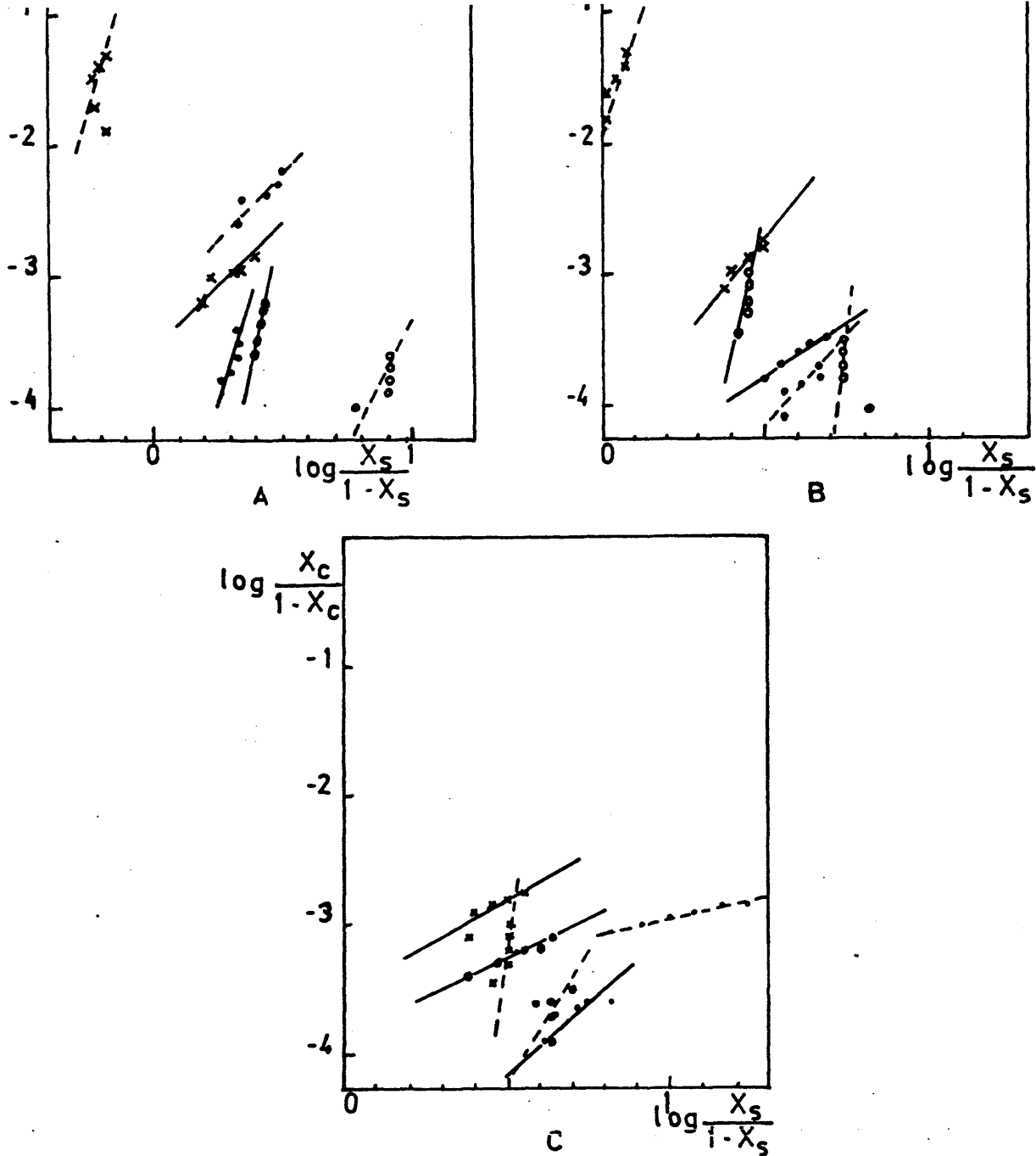


FIG.20 - Ley de Rothmund-Kornfeld para $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$
 A - Sistema H_2O -20 % metanol-20 % acetona
 B - Sistema H_2O -40 % metanol-40 % acetona
 C - Sistema H_2O -60 % metanol-60 % acetona
 • -ClNa 0.05 M, o -ClNa 0.1 M, x -ClNa 0.2 M
 — metanol, - - - acetona.

Tabla 31

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClNa 0.2 M y H_2O -metanol.

20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-3.2038	0.1924	-3.1192	0.3598	-3.1073	0.3382
-3.0524	0.2330	-2.9747	0.4065	-2.8928	0.4406
-2.9967	0.3382	-2.8861	0.4533	-2.8601	0.4453
-2.9308	0.3827	-2.8268	0.5038	-2.7986	0.5503
-2.8851	0.4296	-2.7471	0.5038	-2.7596	0.5556

Estos resultados se han representado -
en la figura 20.

Tabla 32

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClNa 0.05 M y H_2O -acetona.

20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-2.5962	0.3483	-4.1035	0.5575	-3.0458	0.9117
-2.4191	0.3483	-3.9281	0.5575	-2.9666	1.01253
-2.3605	0.4533	-3.8467	0.6149	-2.9031	1.01899
-2.2823	0.4786	-3.8041	0.6794	-2.8729	1.11614
-2.2218	0.5038	-3.7235	0.6794	-2.8729	1.21455

Hemos representado estos resultados en la
figura 20.

Tabla 33

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClNa 0.1 M y H_2O -acetona.

20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-4.0290	0.7860	-4.0625	0.8254	-3.9101	0.6365
-3.9666	0.9170	-3.8182	0.7466	-3.7359	0.6365
-3.8447	0.9170	-3.6925	0.7466	-3.5622	0.5866
-3.7471	0.9170	-3.5969	0.7466	-3.6108	0.6365
-3.6655	0.9170	-3.5171	0.7466	-3.4895	0.7126

Estos resultados los hemos representado en la figura 20.

Tabla 34

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClNa 0.2 M y H_2O -acetona

20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-1.6696	-0.2310	-1.7807	0.0196	-3.4597	0.4533
-1.4881	-0.2310	-1.6014	0.0196	-3.3215	0.5038
-1.3650	-0.2111	-1.4828	0.0386	-3.1965	0.5038
-1.2807	-0.1716	-1.4028	0.0765	-3.0991	0.5038
-1.9688	-0.1716	-1.3201	0.0765	-3.0200	0.5038

Los resultados expuestos en la tabla -- son los que hemos representado en la figura 20.

Tabla 35

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $K^+ - H^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClK 0.05 M y H_2O -metanol

20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-3.4908	-0.6234	-3.3325	-0.4634	-3.2907	-0.557
-3.3279	-0.5560	-3.1891	-0.3633	-3.1752	-0.302
-3.2218	-0.4789	-3.1007	-0.2396	-3.0942	-0.181
-3.1361	-0.4353	-3.0159	-0.2062	-3.0357	-0.091
-3.0605	-0.4214	-2.9508	-0.1733	-2.9788	-0.046

Los resultados aquí expuestos se han representado en la figura 21.

Tabla 36

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $K^+ - H^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClK 0.1 M y H_2O -metanol.

20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-3.3072	-0.2062	-3.1085	-0.2182	-1.8297	0.1106
-3.1586	-0.1367	-2.9788	-0.1029	-1.6904	0.1790
-3.0434	-0.1141	-2.9031	0.0200	-1.5784	0.2014
-2.9547	-0.0915	-2.8268	0.0414	-1.5160	0.2480
-2.8962	-0.0472	-2.7595	0.0607	-1.4437	0.2718

Hemos representado estos resultados --
en la figura 21.

Tabla 37

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio K^+-H^+ sobre PZr^{\pm} .

ClK 0.2 M y H_2O -metanol.

20 % metanol		40 % metanol		60 % metanol	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-1.7375	0.0864	-1.5702	0.1399	-1.4855	0.0414
-1.5670	0.1072	-1.3969	0.1523	-1.3242	0.0492
-1.4672	0.1553	-1.2798	0.1790	-1.2000	0.0969
-1.3820	0.1796	-1.1925	0.2014	-1.1101	0.1173
-1.3134	0.2014	-1.1296	0.2330	-1.0620	0.1761

Los resultados de esta tabla corresponden a los representados en la figura 21.

Tabla 38

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio K^+-H^+ sobre PZr^{\pm} .

ClK 0.05 M y H_2O -acetona.

20 % acetona		40 % acetona		60 % acetona	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-2.8996	-0.5243	-3.5670	-0.4647	-3.5622	-0.6421
-2.7235	-0.5243	-3.4145	-0.3799	-3.4295	-0.4660
-2.6021	-0.4647	-3.2972	-0.3536	-3.3354	-0.3536
-2.5045	-0.4647	-3.2000	-0.3536	-3.2628	-0.2782
-2.4283	-0.4101	-3.1290	-0.3279	-3.1925	-0.2534

Hemos representado estos resultados en la figura 21.

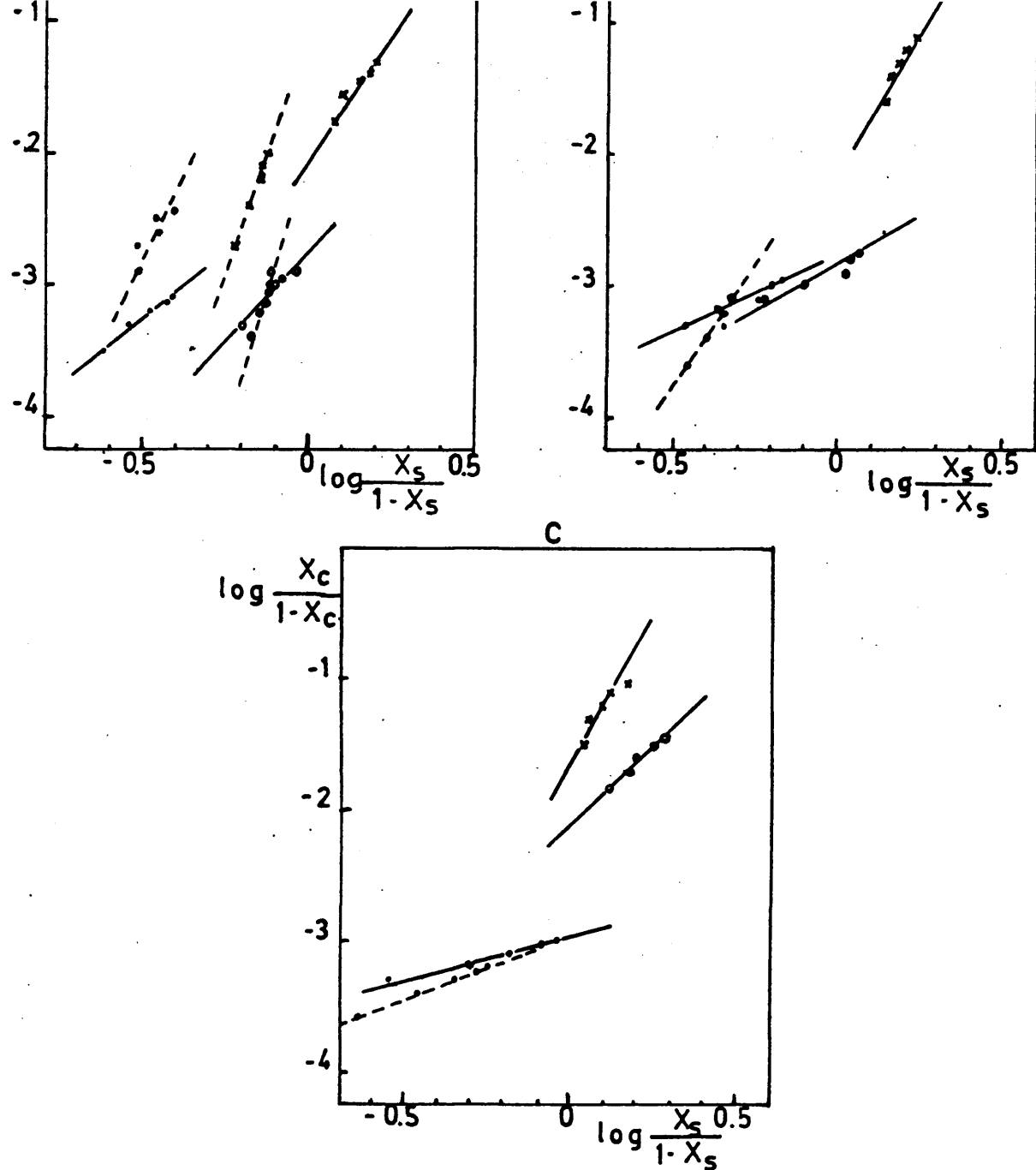


FIG.21 - Ley de Rothmund-Kornfeld para $PZr(H^+)^\pm$

A ▽ Sistema H_2O -20 % metanol-20 % acetona

B - Sistema H_2O -40 % metanol-40 % acetona

C - Sistema H_2O -60 % metanol-60 % acetona

• ClK 0.05 M, ○ ClK 0.1 M, × ClK 0.2 M

— metanol, - - - acetona

Tabla 39

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld para el intercambio $K^+ - H^+$ sobre PZr^{\pm} .

ClK 0.1 y 0.2 M y H_2O -20 % acetona.

ClK 0.1 M		ClK 0.2 M	
$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$	$\log X_c / 1 - X_c$	$\log X_s / 1 - X_s$
-3.3958	-0.1824	-2.6819	-0.2204
-3.2284	-0.1599	-2.3936	-0.1831
-3.1129	-0.1367	-2.2284	-0.1593
-3.0195	-0.1278	-2.1029	-0.1506
-2.9318	-0.1278	-2.0159	-0.1278

Estos resultados se han representado en la figura 21.

En la figura nº 15 hemos representado $\log X$ frente a $\log C$ para ClNa y ClK, como ya se ha explicado con anterioridad.

Puede apreciarse, que los resultados varían muy poco al variar la concentración de disolvente orgánico en disolución, e incluso, al cambiar de disolvente orgánico. De esta forma, podemos observar que se obtienen rectas muy semejantes y a veces idénticas.

Asimismo, se aprecia, que al aumentar la concentración del catión puesto en contacto con el --

PZr^{\pm} se fija mejor. Por lo tanto, podemos decir que al aumentar la concentración de Na^+ se favorece la afinidad del cambiador por él frente a la afinidad por los H^+ .

En la misma figura 15 en que se ha representado, asimismo, el estudio de la ley de Walton aplicada al ClK, se observa que las pendientes de las rectas obtenidas varían con la cantidad de disolvente orgánico empleado, aunque en el caso del metanol estas variaciones son mínimas.

Cuando empleamos acetona como disolvente orgánico y para una concentración del 60 % y 2 M en ClK, aparece un precipitado blanco debido a que disminuye mucho la constante dieléctrica del medio favoreciéndose la recristalización de la sal empleada, ClK.

Por otra parte, cuando la concentración es del 40 % la recta está más desplazada hacia mayores valores de $\log X$ que en el caso del 20 %, lo que indica que al disminuir la constante dieléctrica aumenta el coeficiente de reparto, probablemente por formación, en el interior del cambiador, de pares iónicos $\text{H}^+ - \text{K}^+$. Sin embargo para un 60 % de acetona en solución, la recta se desplaza hacia valores menores de $\log X$, indicando una disminución de los coeficientes de reparto, lo cual se debe, probablemente, a la formación de complejos neutros en el medio.

En las figuras 16 a 19 hemos representado los resultados obtenidos en el estudio de las -- isothermas de intercambio o curvas de equilibrio X^+-H^+ para el $PZr(H^+)^{\pm}$.

Podemos observar que cuando la concentración de disolvente orgánico es del 60 %, al aumentar la concentración y el peso atómico del catión en solución, las curvas se desplazan hacia valores menores de X_s , lo que indica que se favorece el proceso de intercambio en estos casos. Sin embargo, podemos apreciar que se producen, en varios casos, inversiones en el orden teórico de presentación de las curvas. Así, para $ClNa$ con 20 ó 40% de acetona y 20 % de metanol en que la curva correspondiente a la concentración 0.1 M de Na^+ queda más alejada de la diagonal que la correspondiente a una concentración en Na^+ 0.05 M. Algo completamente análogo sucede en el caso del ClK con 20 ó 40 % de metanol y 20 % de acetona. Observamos, no obstante, que como regla general conforme aumenta la concentración de disolvente orgánico en solución, las curvas tienden a cumplir las previsiones teóricas.

Asímismo, del estudio de las gráficas se deduce que el intercambio es mayor en medios H_2O -metanol que H_2O -acetona ya que las curvas están más desplazadas hacia la diagonal en el primer caso.

Respecto al estudio realizado acerca de la ley de Rothmund-Kornfeld, que representamos en las figuras 20 y 21, se aprecia que conforme aumenta la relación V/m las pendientes de las rectas obtenidas disminuyen.

Se observa, además, que las inversiones producidas a que hacíamos referencia para las isotermas de intercambio, vuelven a aparecer en el estudio de la ley de Rothmund-Kornfeld en idénticas condiciones experimentales. Al mismo tiempo, podemos deducir que al ser mayor la pendiente de las rectas y estar éstas más desplazadas hacia el eje de ordenadas para el K^+ que para el Na^+ , el intercambio es mayor para aquél que para éste.

De todo esto podemos deducir que conforme aumenta la concentración de catión alcalino en solución, aumenta la cantidad de catión fijado sobre el cambiador.

La constante dieléctrica influye en gran forma sobre este tipo de intercambios, dependiendo la mayor o menor fijación de los cationes sobre el cambiador, del disolvente empleado, favoreciéndose, sin embargo, en todos los casos, el intercambio respecto al empleo de medios exclusivamente acuosos.

Conforme disminuye la constante die

létrica se produce un mayor intercambio, debido, probable
mente a la formación de pares iónicos entre el grupo fun
cional del cambiador y el ión a intercambiar de la solu
ción.

III.3.4.- Estudio experimental de la cinética de intercambio sobre PZr^{4+} , de algunos cationes bivalentes en distintos medios semiacuosos.

Para el estudio llevado a cabo hemos empleado el cambiador en forma ácida intercambiable, habiendo fijado el pH de las disoluciones a un valor de 3 con tampón monoclороacético-monoclороacetato ($pK=2.7$). Este pH ha sido elegido consultando el estudio realizado de las curvas de saturación, según el cual deberíamos trabajar a pH 2. Sin embargo, dado que ese pH tan bajo ha de ser fijado con ClH el pH en el equilibrio se mantiene mejor si utilizamos un tampón, habiendo considerado oportuno trabajar a pH 3, comprobando que se mantiene prácticamente igual después de alcanzado el equilibrio.

Respecto a los disolventes orgánicos empleados, creemos que metanol y acetona son suficientemente representativos dados los estudios llevados a cabo. Por lo tanto, emplearemos tales disolventes variando sus concentraciones en la solución entre 20 y 60 %.

El procedimiento seguido para llevar a cabo el estudio de la cinética de fijación de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} ha sido el mismo ya descrito con anterioridad, variando los tiempos de agitación entre 30-

segundos y dos horas. Para ello se han preparado series de ocho disoluciones de composición:

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 10^{-2} M

15 ml tampón pH=3

20, 40, 60 % disolvente orgánico

H_2O c.s.p. 50 ml

donde X representa el catión en estudio, llevando a cabo la agitación sobre 0.25 g de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ durante 5 minutos a 2 horas. Una vez comprobado que el equilibrio se alcanza prácticamente a los 5 minutos, hemos creído conveniente realizar un estudio totalmente análogo que comprenda tiempos de agitación entre 30 segundos y 5 minutos. Los resultados obtenidos en nuestras experiencias se exponen a continuación en las tablas 40 a 57.

Tabla 40

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: 2 horas.

tiempo minutos	V/ml	20% metanol	40% metanol	60 % metanol
5	200	1.9×10^3	4.0×10^3	7.4×10^3
15	200	3.6×10^3	4.8×10^3	7.4×10^3
20	200	2.9×10^3	6.1×10^3	7.4×10^3
30	200	3.4×10^3	5.3×10^3	8.2×10^3
50	200	3.4×10^3	4.8×10^3	7.4×10^3
60	200	4.4×10^3	6.1×10^3	9.5×10^3
90	200	4.4×10^3	6.1×10^3	9.5×10^3
120	200	4.8×10^3	7.0×10^3	8.2×10^3

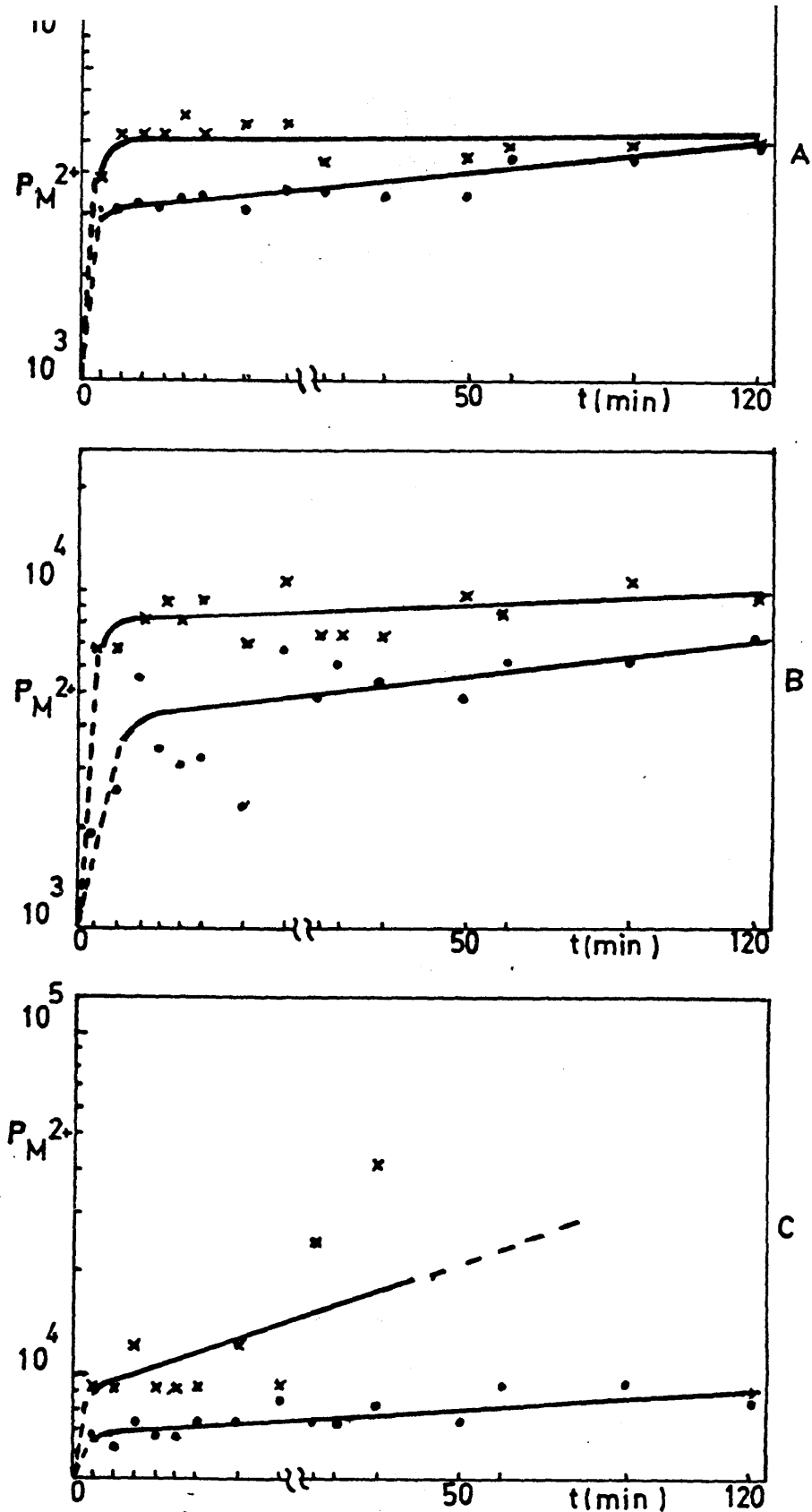


FIG.22 - Cinética de fijación de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+}

- A- Sistema H_2O -20 % metanol
- B -Sistema H_2O -40 % metanol
- C -Sistema H_2O -60 % metanol

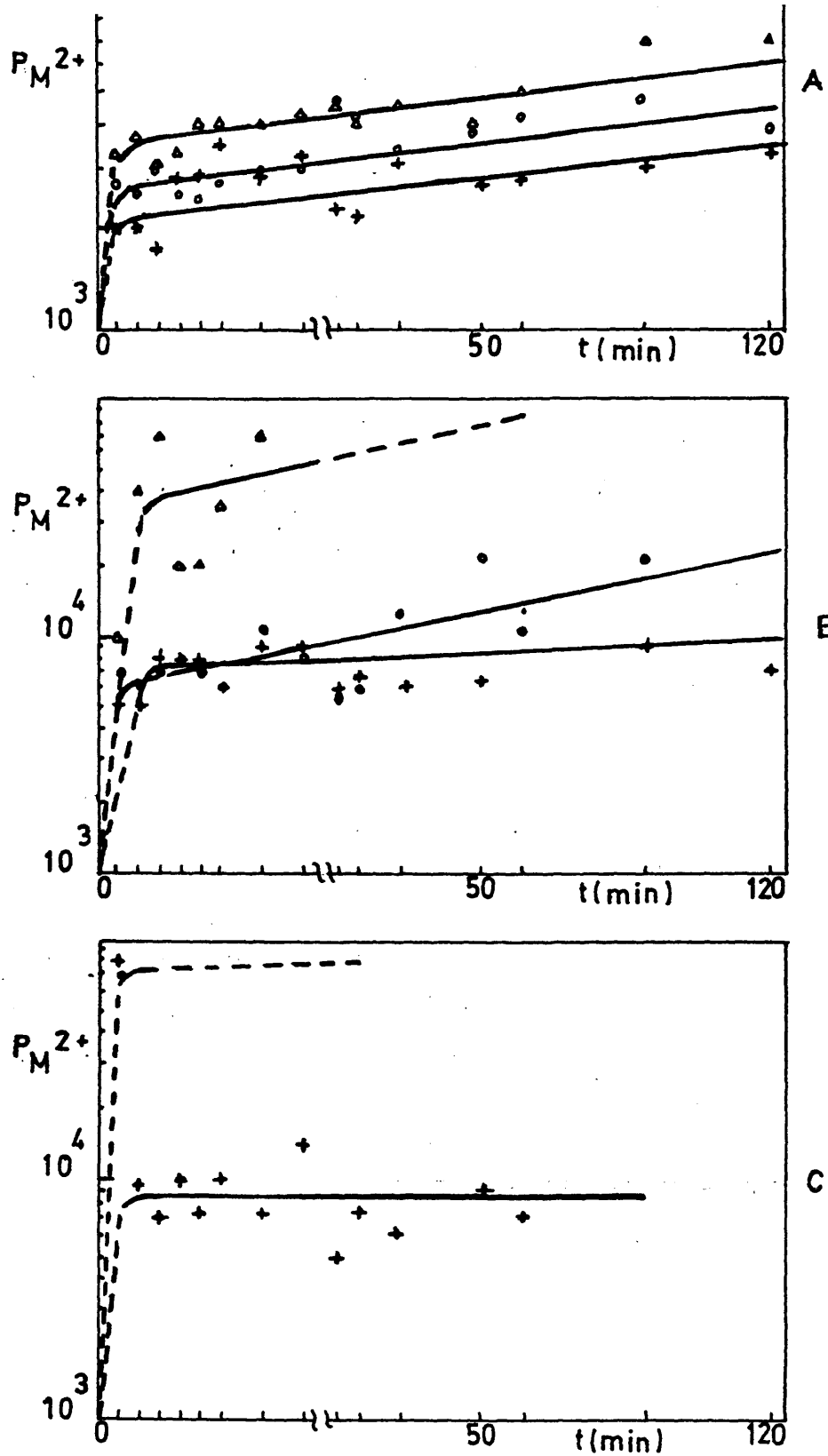


FIG.23 - Cinética de fijación de los cationes
 Ca^{2+} —+—, Sr^{2+} —o— y Ba^{2+} — Δ —

A - Sistema H_2O -20 % metanol

B - Sistema H_2O -40 % metanol

C - Sistema H_2O -60 % metanol

Tabla 41

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Zn^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$ en medio H_2O -metanol a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20 % metanol	40 % metanol	60 % metanol
200	30	3.1×10^3	1.9×10^3	6.7×10^3
200	60	3.1×10^3	2.7×10^3	6.2×10^3
200	90	3.2×10^3	5.5×10^3	7.4×10^3
200	120	3.2×10^3	3.4×10^3	6.7×10^3
200	150	3.4×10^3	3.1×10^3	6.7×10^3
200	180	3.4×10^3	6.2×10^3	7.4×10^3
200	240	3.1×10^3	2.3×10^3	7.4×10^3
200	300	3.5×10^3	6.7×10^3	8.6×10^3

Los resultados de las dos tablas anteriores han sido representados en la figura 22.

Tabla 42

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Zn^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$ en medio H_2O -acetona a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20 % acetona	40 % acetona	60 % acetona
200	5	3.3×10^3	1.1×10^4	_____
200	15	3.3×10^3	7.5×10^3	_____
200	20	3.3×10^3	9.8×10^3	_____
200	30	3.4×10^3	1.1×10^4	_____
200	50	5.1×10^3	9.8×10^3	_____
200	60	3.6×10^3	1.1×10^4	_____
200	90	3.9×10^3	9.8×10^3	_____
200	120	3.9×10^3	9.8×10^3	_____

Tabla 43

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Zn^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en medio H_2O -acetona a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	30	6.7×10^3	4.4×10^3	6.7×10^3
200	60	8.6×10^3	4.4×10^3	8.6×10^3
200	90	8.6×10^3	4.1×10^3	1.7×10^4
200	120	9.7×10^3	9.7×10^3	1.7×10^4
200	150	5.5×10^3	1.1×10^4	2.3×10^4
200	180	7.4×10^3	9.7×10^3	2.3×10^4
200	240	7.4×10^3	1.4×10^4	----
200	300	1.1×10^4	1.7×10^4	----

Los resultados de las tablas 42 y 43 han sido representados en la figura 24.

Tabla 44

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Cd^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	5	4.0×10^3	9.4×10^3	2.5×10^4
200	15	4.3×10^3	7.4×10^3	2.5×10^4
200	20	4.3×10^3	7.4×10^3	4.1×10^4
200	30	4.0×10^3	7.4×10^3	----
200	50	4.5×10^3	9.4×10^3	----
200	60	4.8×10^3	8.4×10^3	----
200	90	4.8×10^3	1.1×10^4	----
200	120	4.8×10^3	9.4×10^3	----

Tabla 45

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	30	3.9×10^3	6.7×10^3	9.4×10^3
200	60	5.2×10^3	6.7×10^3	9.4×10^3
200	90	5.2×10^3	8.1×10^3	1.2×10^4
200	120	5.2×10^3	9.4×10^3	9.4×10^3
200	150	6.8×10^3	8.1×10^3	9.4×10^3
200	180	5.2×10^3	9.4×10^3	9.4×10^3
200	240	5.6×10^3	6.7×10^3	1.2×10^4
200	300	5.6×10^3	1.1×10^4	9.4×10^3

Los resultados expuestos en las dos tablas precedentes corresponden a los representados en la figura 22.

Tabla 46

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -acetona a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	5	7.4×10^3	----	----
200	15	6.8×10^3	----	----
200	20	7.4×10^3	----	----
200	30	8.2×10^3	----	----
200	50	8.2×10^3	----	----
200	60	7.4×10^3	----	----
200	90	1.1×10^4	----	----
200	120	8.2×10^3	----	----

Tabla 47

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -acetona a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	30	4.8×10^3	9.4×10^3	1.9×10^4
200	60	7.3×10^3	1.1×10^4	1.5×10^4
200	90	7.3×10^3	9.4×10^3	1.5×10^4
200	120	7.3×10^3	1.1×10^4	1.5×10^4
200	150	6.0×10^3	1.1×10^4	2.5×10^4
200	180	7.3×10^3	1.1×10^4	1.1×10^4
200	240	7.3×10^3	9.4×10^3	1.5×10^4
200	300	9.4×10^3	1.2×10^4	1.5×10^4

Los resultados de las tablas 46 y 47 se representan en la figura 24.

Tabla 48

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	5	2.9×10^3	6.5×10^3	----
200	15	4.7×10^3	5.3×10^3	----
200	20	4.2×10^3	5.9×10^3	----
200	30	3.5×10^3	1.3×10^4	----
200	50	3.8×10^3	2.2×10^4	----
200	60	4.2×10^3	1.1×10^4	----
200	90	4.7×10^3	2.2×10^4	----
200	120	3.8×10^3	----	----

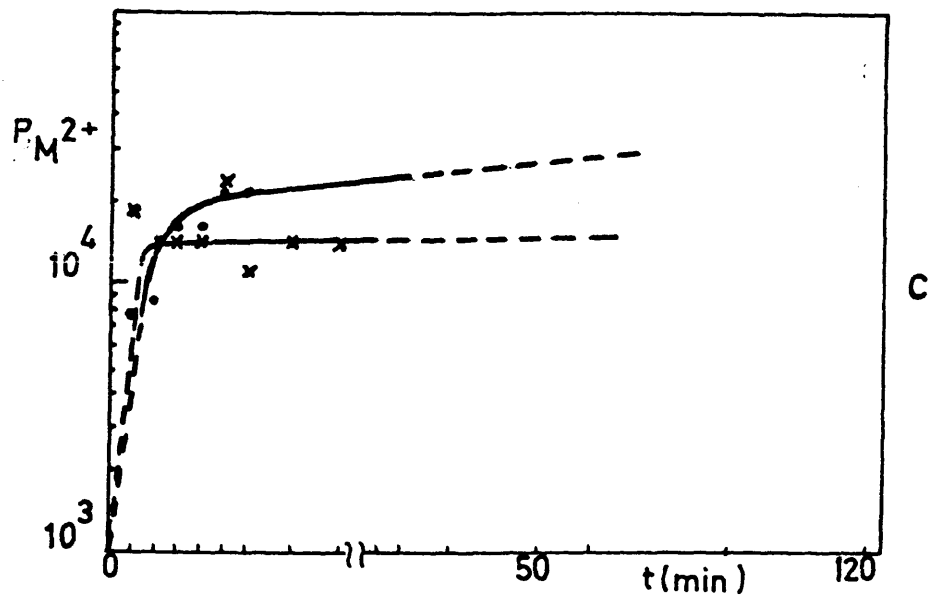
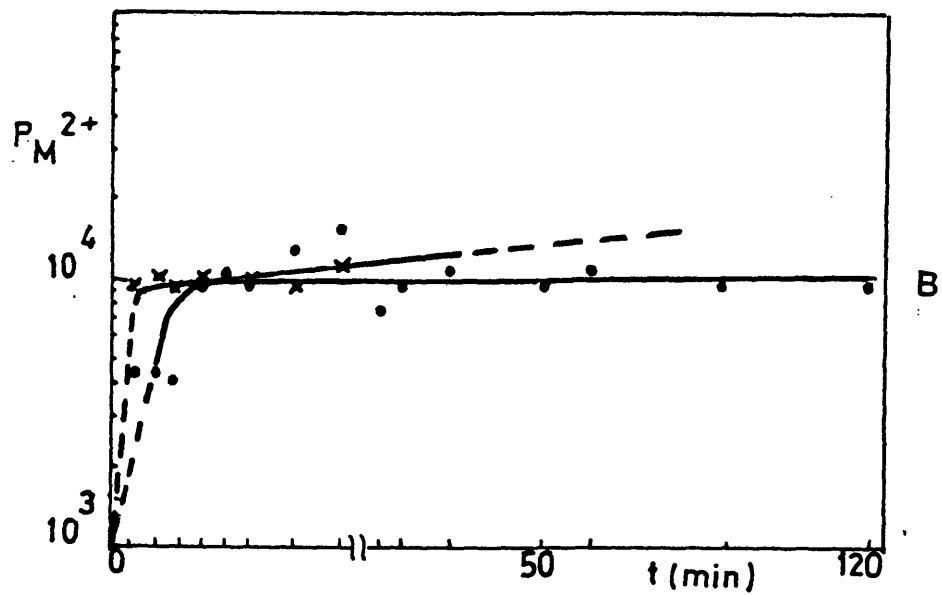
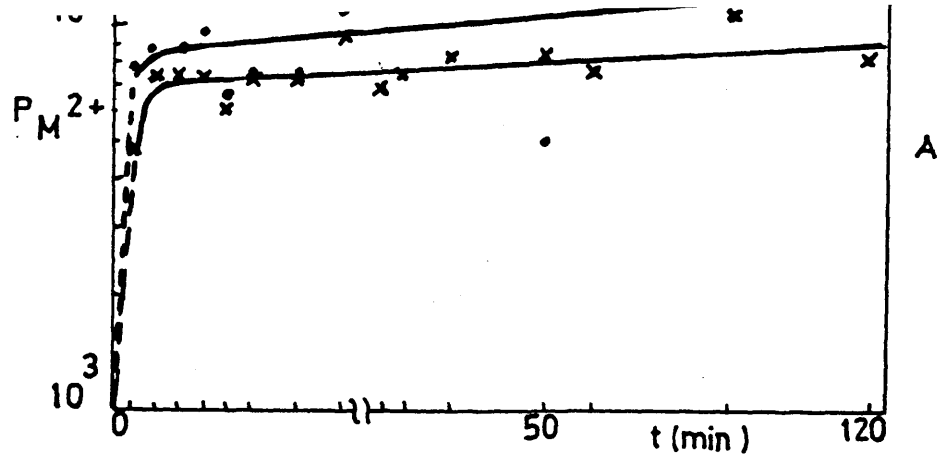


FIG.24 - Cinética de fijación de los cationes Zn^{2+} —●—y Cd^{2+} —x—sobre $PZr(H^+)^{\pm}$

A - Sistema H_2O -20 % acetona

B - Sistema H_2O -40 % acetona

C - Sistema H_2O -60 % acetona

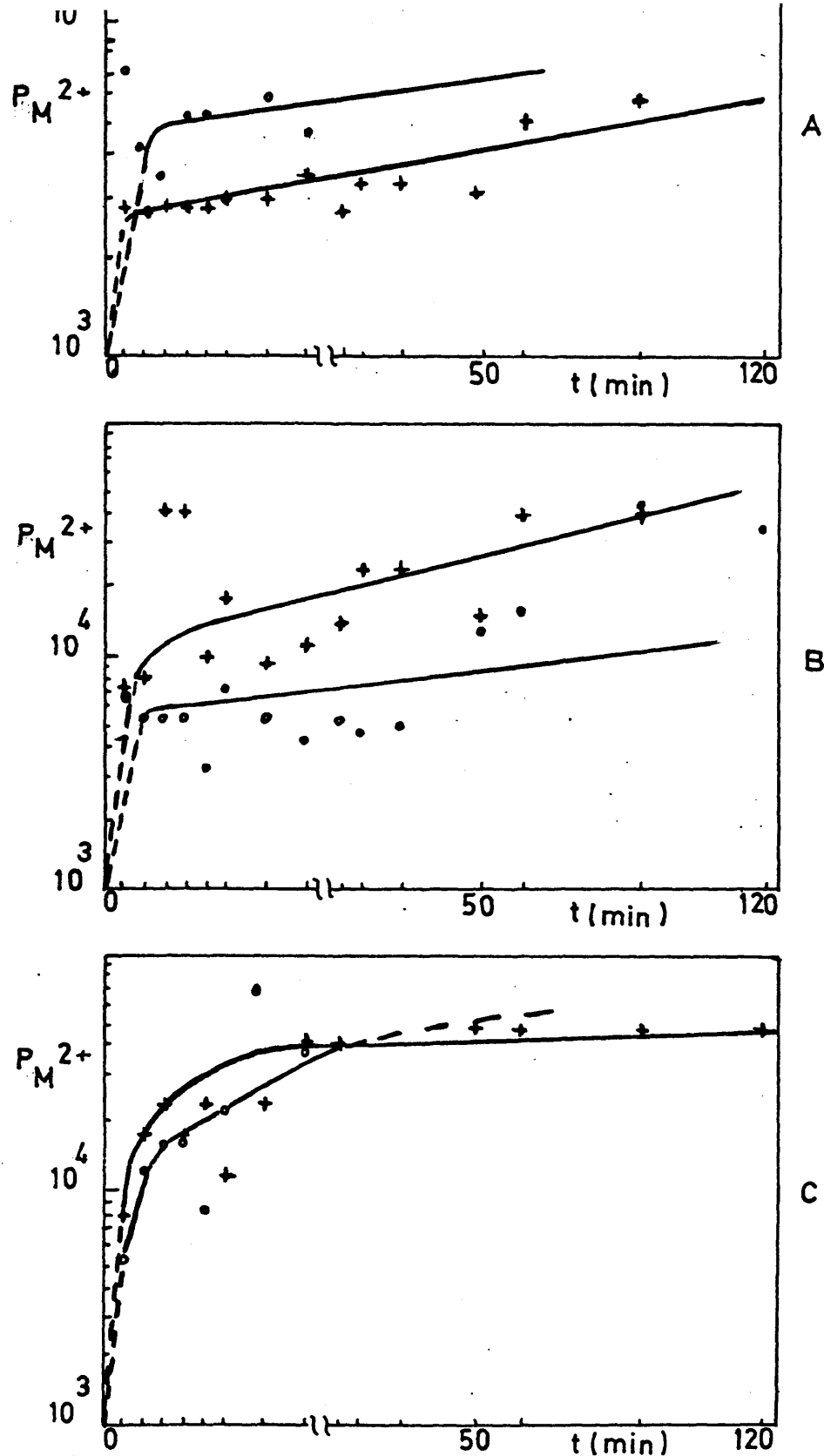


FIG.25 - Cinética de fijación de los cationes
 Ca^{2+} —+—, Sr^{2+} —o— y Ba^{2+} — Δ — sobre PZr^{\pm}

- A - Sistema H_2O -20 % acetona
- B - Sistema H_2O -40 % acetona
- C - Sistema H_2O -60 % acetona

Tabla 49

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	30	2.7×10^3	7.1×10^3	7.3×10^4
200	60	2.5×10^3	6.1×10^3	2.2×10^4
200	90	2.9×10^3	7.1×10^3	---
200	120	2.5×10^3	8.3×10^3	---
200	150	2.4×10^3	7.1×10^3	---
200	180	2.7×10^3	5.9×10^3	---
200	240	2.9×10^3	1.1×10^4	---
200	300	2.9×10^3	8.3×10^3	---

Los resultados de las dos tablas precedentes se representan en la figura 23.

Tabla 50

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -acetona a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	5	2.4×10^3	3.5×10^3	----
200	15	2.7×10^3	5.3×10^3	----
200	20	2.5×10^3	4.7×10^3	----
200	30	2.8×10^3	4.9×10^3	----
200	50	3.7×10^3	1.4×10^4	----
200	60	2.7×10^3	1.7×10^4	----
200	90	2.8×10^3	4.4×10^4	----
200	120	2.4×10^3	3.6×10^4	----

Tabla 51

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medio H_2O -acetona a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	30	7.1×10^3	6.5×10^3	5.3×10^3
200	60	4.2×10^3	5.3×10^3	1.3×10^4
200	90	3.5×10^3	5.3×10^3	1.7×10^4
200	120	5.3×10^3	3.4×10^3	1.7×10^4
200	150	5.3×10^3	3.4×10^3	8.2×10^3
200	180	2.9×10^3	7.1×10^3	2.2×10^4
200	240	6.1×10^3	5.3×10^3	7.3×10^4
200	300	4.7×10^3	4.2×10^3	3.6×10^4

Los resultados de las tablas 50 y 51 son los representados en la figura 25.

Tabla 52

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medio H_2O -metanol a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	5	2.0×10^3	4.7×10^3	1.2×10^4
200	15	2.3×10^3	5.2×10^3	1.5×10^4
200	20	2.2×10^3	7.2×10^3	1.0×10^4
200	30	3.1×10^3	5.9×10^3	2.4×10^4
200	50	2.7×10^3	6.6×10^3	2.4×10^4
200	60	2.8×10^3	9.1×10^3	8.1×10^4
200	90	3.0×10^3	6.7×10^3	8.1×10^4
200	120	3.3×10^3	---	8.1×10^4

Tabla 53

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	30	8.0×10^3	1.2×10^4	8.1×10^4
200	60	2.0×10^3	5.1×10^3	9.1×10^3
200	90	1.7×10^3	7.9×10^3	7.2×10^3
200	120	2.8×10^3	7.9×10^3	1.0×10^4
200	150	2.8×10^3	7.9×10^3	7.2×10^3
200	180	3.5×10^3	5.1×10^3	1.0×10^4
200	240	2.7×10^3	9.1×10^3	7.1×10^3
200	300	3.3×10^3	9.1×10^3	1.5×10^4

Los resultados de las dos tablas precedentes se han representado en la figura 23.

Tabla 54

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medio H_2O -acetona a $\text{pH}=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	5	2.8×10^3	1.2×10^4	1.6×10^4
200	15	2.7×10^3	1.5×10^4	---
200	20	3.3×10^3	2.4×10^4	4.0×10^4
200	30	3.3×10^3	2.4×10^4	8.1×10^4
200	50	3.1×10^3	1.6×10^4	4.9×10^4
200	60	5.2×10^3	4.0×10^4	4.9×10^4
200	90	5.9×10^3	4.0×10^4	4.9×10^4
200	120	1.2×10^4	8.1×10^4	4.9×10^4

Tabla 55

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medio H_2O -acetona a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación:5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% acetona	40% acetona	60% acetona
200	30	2.8×10^3	7.2×10^3	8.0×10^3
200	60	2.7×10^3	8.0×10^3	1.8×10^4
200	90	2.8×10^3	4.0×10^4	2.4×10^4
200	120	2.8×10^3	4.0×10^4	1.8×10^4
200	150	2.8×10^3	1.0×10^4	2.4×10^4
200	180	3.0×10^3	1.8×10^4	1.2×10^4
200	240	3.0×10^3	9.1×10^3	2.4×10^4
200	300	3.5×10^3	1.2×10^4	4.0×10^4

Los resultados de las dos últimas tablas se han representado en la figura 25.

Tabla 56

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medio H_2O -metanol a pH=3 tamponado
Tiempo máximo de agitación: dos horas.

V/m	tiempo minutos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	5	5.0×10^3	----	----
200	15	4.5×10^3	----	----
200	20	4.0×10^3	----	----
200	30	4.5×10^3	----	----
200	50	4.0×10^3	----	----
200	60	5.0×10^3	----	----
200	90	7.0×10^3	----	----
200	120	7.0×10^3	----	----

Tabla 57

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de la cinética de fijación de Ba^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en medio H_2O -metanol a $pH=3$ tamponado
Tiempo máximo de agitación: 5 minutos.

V/m	tiempo segundos	20% metanol	40% metanol	60% metanol
200	30	3.3×10^3	1.0×10^4	----
200	60	3.7×10^3	4.2×10^4	----
200	90	3.0×10^3	7.0×10^4	----
200	120	3.3×10^3	2.1×10^4	----
200	150	4.0×10^3	2.1×10^4	----
200	180	4.0×10^3	3.5×10^4	----
200	240	4.0×10^3	7.0×10^4	----
200	300	4.3×10^3	2.1×10^4	----

Los resultados expuestos en las tablas 56 y 57 son los que hemos representado en la figura 23.

Realizado el estudio análogo para Ba^{2+} en medio H_2O -acetona se comprueba que la fijación del catión sobre el cambiador es total a partir de los 30 segundos de agitación.

III.3.5.- Discusión de los resultados.

Hemos comprobado que los grupos fun
cionales ácidos del fosfato de circonio que obtenemos ne
diante precipitación en disolución homogénea, son extrema-
damente débiles por lo que no es posible realizar una va
loración potenciométrica.

Hemos llevado a cabo el estudio de-
la capacidad aparente de intercambio de nuestro cambia-
dor en medios formados por mezclas de agua-metanol y ---
agua-acetona en distintas proporciones. Se ha comprobado-
que la capacidad aparente de intercambio es muy elevada-
en general, variando con el disolvente orgánico empleado-
y su proporción en la disolución. La máxima capacidad de-
intercambio se produce entre pH 6 y 11 y se comprueba --
que a partir de pH aproximadamente 11 el producto se hi-
droliza habiendo obtenido las curvas correspondientes en
las que se comprueba.

Siguiendo con el estudio de las pro
piedades del PZr como cambiador iónico, hemos comprobado-
si el producto empleado cumple las leyes generales apli-
cables a los cambiadores en general. En efecto, el cambia-
dor sintetizado por nosotros, podemos decir que sí las --
cumple, si bien el intercambio que se produce entre los -

grupos funcionales ácidos y los cationes alcalinos Na^+ y K^+ es muy elevado en los medios semiacuosos empleados en nuestras experiencias.

En último término hemos llevado a -
cabo el estudio de la cinética de intercambio de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en diversos medios formados por mezclas de agua-metanol y agua-acetona, comprobándose que es casi general el que se produzca un intercambio prácticamente total a partir de los pocos segundos de agitación, siendo en algunos casos instantáneo.

De todo esto deducimos que el PZr -
empleado como cambiador en nuestras experiencias posee una elevada capacidad de "intercambio" cumpliendo las leyes generales de los cambiadores y alcanzándose el equilibrio casi instantáneamente en la mayoría de las ocasiones.

III.4 - Estudio experimental de la variación con el pH de los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$ Bio-Rad en diversas mezclas disolventes.

Para llevar a cabo estas experiencias se preparan series de 8 disoluciones a distintos pH: 1.0 , 2.0 , 3.0 , 3.5 , 4.0 , 4.5 , 5.0 y 5.5, para lo cual empleamos los tampones mencionados en el apartado - III.1.2.

Empleamos como sales de los cationes en estudio las disoluciones de los respectivos nitratos previamente factorizadas.

La preparación de las disoluciones, que introducimos en un erlenmeyer sobre 0.25 g de $PZr(H^+)$, se realiza con arreglo al siguiente esquema.

Solución nº 1

5 ml de $(NO_3)_2X$ 0.01 M
15 ml ClH pH=1
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 2

5 ml de $(NO_3)_2X$ 0.01 M
15 ml ClH pH=2
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 3

5 ml de $(NO_3)_2X$ 0.01 M
tampón ClAcH/ClAc⁻ pH=3
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 4

5 ml de $(NO_3)_2X$ 0.01 M
tampón ClAcH/ClAc⁻ pH=3.5
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 5

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
tampón AcH/Ac⁻ pH=4
disolv.orgánico c.a.c.c.
H₂O c.s.p. 50 ml

Solución nº 6

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
tampón AcH/Ac⁻ pH=4.5
disolv.orgánico c.a.c.c.
H₂O c.s.p. 50 ml

Solución nº 7

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
tampón AcH/Ac⁻ pH=5
disolv.orgánico c.a.c.c.
H₂O c.s.p. 50 ml

Solución nº 8

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
tampón AcH/Ac⁻ pH=5.5
disolv.orgánico c.a.c.c.
H₂O c.s.p. 50 ml

La cantidad de disolvente orgánico-
varía entre 10,20,30,40,50 y 60 % en volumen.

X representa el catión bivalente es-
tudiado (Zn^{2+} & Cd^{2+}).

Hemos estudiado la influencia del -
pH y de la constante dieléctrica del medio sobre los coe-
ficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} exponien-
do los resultados obtenidos en los apartados siguientes.

III.4.1.- Sistema agua-metanol.

Siguiendo el método estático ya men
cionado con anterioridad, y según hemos expuesto en la in
troducción, hemos realizado el estudio de la variación --
con el pH de los coeficientes de reparto de los cationes
 Zn^{2+} y Cd^{2+} con distintos porcentajes de metanol.

Los resultados obtenidos en nues --
tras experiencias son los que exponemos en las tablas --
siguientes.

Tabla 58

Resultados experimentales obtenidos en el es-
tudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+}
sobre $PZr(H^+)$ en medios metanólicos tamponados

P_{Zn}						
V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	60% met
200	1	113	81	0	7	36
200	2	968	436	232	392	978
200	3	1204	1774	826	2548	1882
200	3.5	1296	1578	660	782	1562
200	4	8280	4778	610	782	754
200	4.5	6738	462	72	113	94
200	5	5994	1960	97	107	62
200	5.5	2090	328	62	63	37

Estos resultados se han representa-
do en la figura 26.

Tabla 59

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)$ en medios metanólicos tamponados

P_{Cd}

V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	50% met	60% met
200	1	0	0	0	0	8	220
200	2	240	340	390	284	31	634
200	3	1036	774	1492	240	634	594
200	3.5	1238	788	2680	194	482	566
200	4	1380	1186	5160	746	352	344
200	4.5	306	222	406	145	61	78
200	5	312	159	406	140	54	70
200	5.5	175	102	169	90	43	50

Los resultados de la tabla precedente los hemos representado en la figura 26.

En la representación gráfica nº 26- podemos observar que las curvas tienen aproximadamente el mismo hábito. A pH bajo el coeficiente de reparto es bajo, tanto más cuanto mayor es la concentración de metanol en la disolución, aunque se aprecian algunas irregularidades, que por otra parte, se repetirán a lo largo de todas nuestras experiencias y que pueden atribuirse a alteraciones, debidas al cambio de la constante dieléctrica, en el poder de formación de complejos en disolución entre el catión cuya fijación se estudia y el anión del sistema encargado de mantener fijo el pH y, por otra parte, a la posible alteración del poder de formación de complejos en el interior del cambiador entre el catión a inter

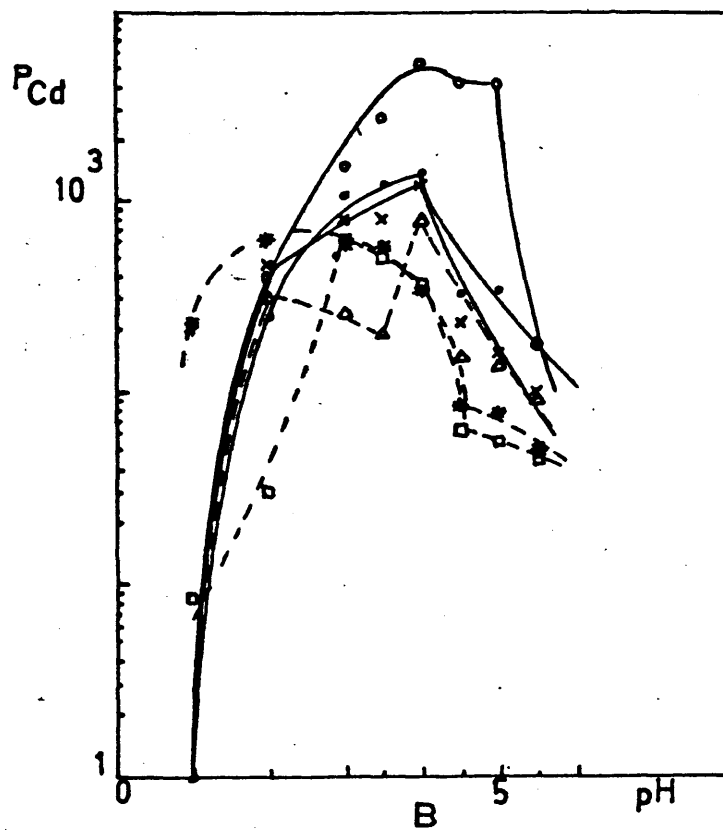
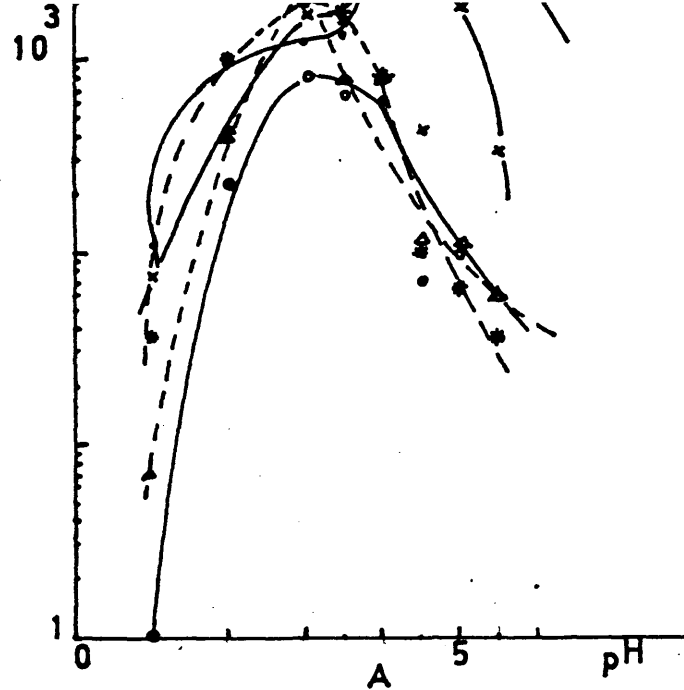


FIG.26 - A - Fijación de Zn(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$ en -
 función del pH en medio agua-metanol
 B - Fijación de Cd(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$ en -
 función del pH en medio agua-metanol
 •-10%, x-20%, o-30%, Δ-40%, □-50%, *-60% metanol

cambiar y el grupo funcional responsable del intercambio

A medida que aumenta el pH aumentan los coeficientes de reparto por disminuir la concentración del catión antagonista, en este caso el ión hidrógeno, y por aumentar al mismo tiempo la capacidad aparente de intercambio del fosfato de circonio. Al pasar de pH 3 a 3.5 se produce una alteración en el coeficiente de reparto, pero sobre todo al sustituir el tampón monocloroacético-monocloroacetato por acético-acetato. En efecto, con este último y a pH 4 se produce el máximo de fijación disminuyendo bruscamente con el pH, lo que puede atribuirse al aumento de la estabilidad de los complejos acetato en disolución como consecuencia de la disminución de la constante dieléctrica.

En las figuras 27 y 28 se representan las variaciones, a pH fijo, con el % de metanol, de los coeficientes de reparto del Zn(II) y del Cd(II), observándose que cuando la concentración de disolvente orgánico es del 30 %, el coeficiente de reparto del Zn(II) presenta un mínimo a pH 4 mientras el del Cd(II) alcanza su valor máximo. Algo semejante se produce a pH 4.5, 5 y 5.5. Así a pH 4 el coeficiente de reparto del Zn(II), cuando la concentración de metanol es del 30 %, es 600 y el del Cd(II) en las mismas condiciones es 5×10^3 por lo que obtenemos un factor de separación $S_{Zn}^{Cd} = 8.3$

A pH 4.5 el factor de separación β

tenido es $S_{Zn}^{Cd} = 64$

Como puede apreciarse por los datos expuestos, las posibilidades de separación son extremadamente favorables.

A pH más bajo se produce, asimismo, un mínimo en la fijación del Zn(II) cuando la concentración de metanol es del 30%. Así, a pH 1 y 2, los coeficientes de reparto del Zn(II) son 1 y 22, respectivamente, mientras que los del Cd(II) son 1 y 400.

Cuando el pH es 3 y 3.5 asegurado por tampón monocloraacético-monocloraacetato, se producen varias inversiones, conforme varia el % de metanol, en el valor de los coeficientes de reparto. Así a pH 3 y 40% de metanol, los coeficientes de reparto del Zn(II) y del Cd(II) son, respectivamente, 2.5×10^3 y 240 por lo que obtenemos el factor de separación $S_{Cd}^{Zn} = 100$

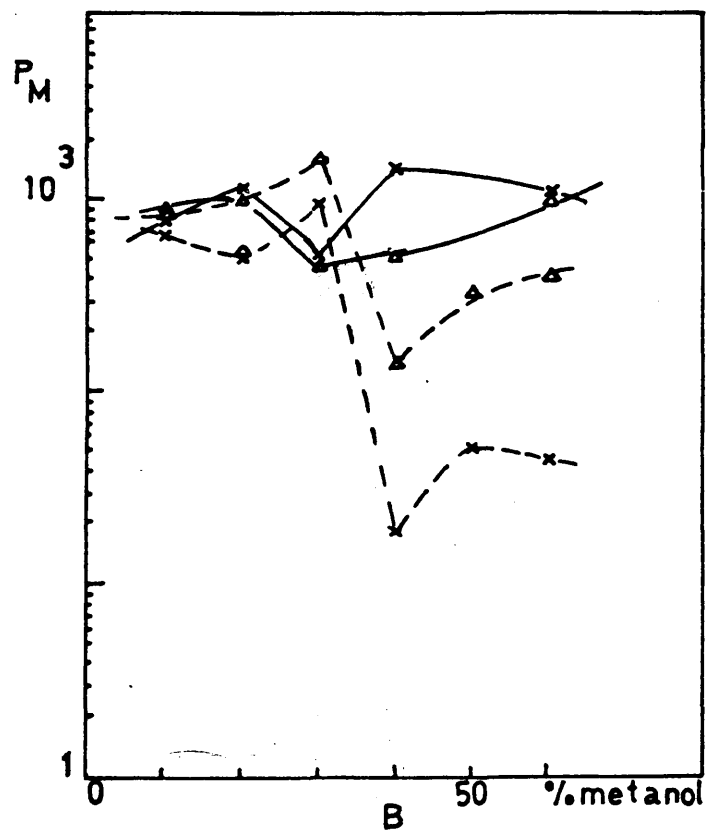
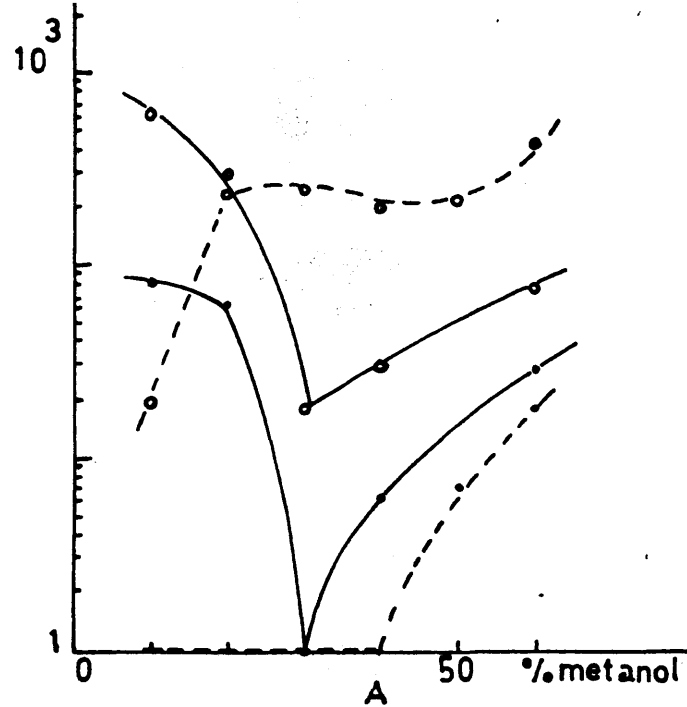


FIG.27 - Variación de la fijación de los cationes $Zn(II)$ — y $Cd(II)$ --- sobre $PZr(H^+)$ en función del % de metanol.

A - pH=1 -●-, pH=2 -○-

B - pH=3 -x-, pH=3.5 -△-

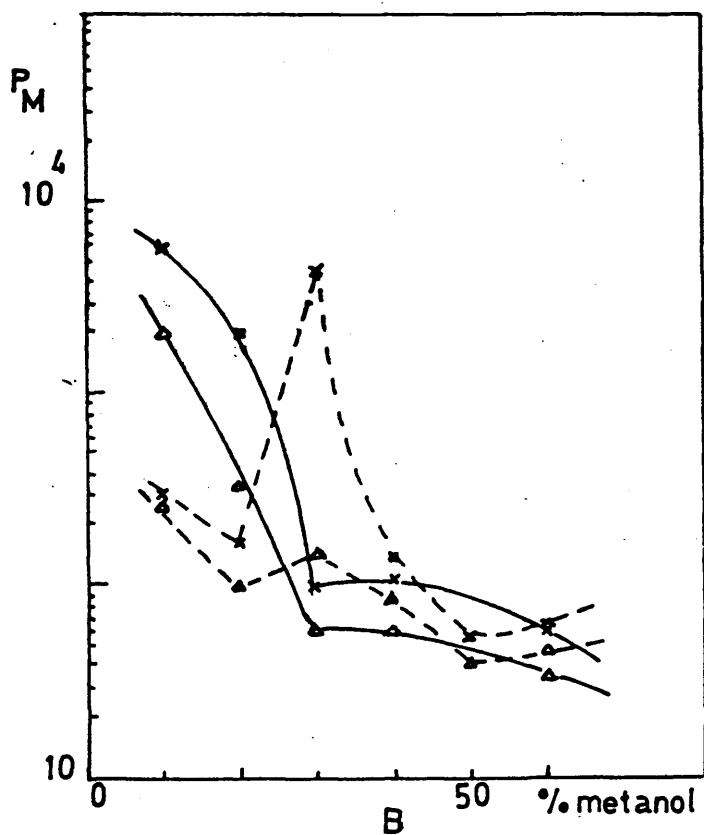
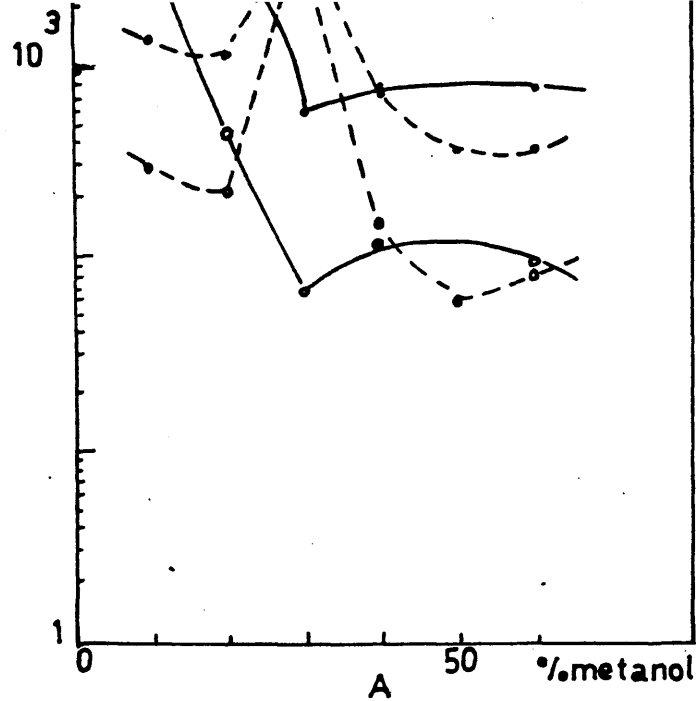


FIG.28 - Variación de la fijación de los cationes $Zn(II)$ y $Cd(II)$ --- sobre $PZr(H^+)$ en función del % de metanol.

A - pH=4 -• , pH=4.5 -○

B - pH=5 -x , pH=5.5 -Δ

III.4.2.- Sistema agua-etanol

De forma totalmente análoga al estudio realizado en el apartado anterior, se ha llevado a cabo el estudio de la variación de los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) y Cd(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$, en función del pH y de la concentración de etanol en disolución.

Los resultados que hemos obtenido se exponen en las tablas 60 y 61.

Tabla 60

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr(H}^+)$ en medios etanólicos tamponados

V/m	pH	P_{Zn}					
		10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	32	44	48	37	67	79
200	2	762	742	1178	928	1660	5524
200	3	1230	1616	2090	482	296	1230
200	3.5	1402	1562	2022	392	181	588
200	4	3070	1042	2262	252	135	412
200	4.5	1296	1112	2262	324	138	556
200	5	600	344	968	64	50	122
200	5.5	286	133	342	57	50	89

Los resultados de la tabla anterior son los representados en la figura 29.

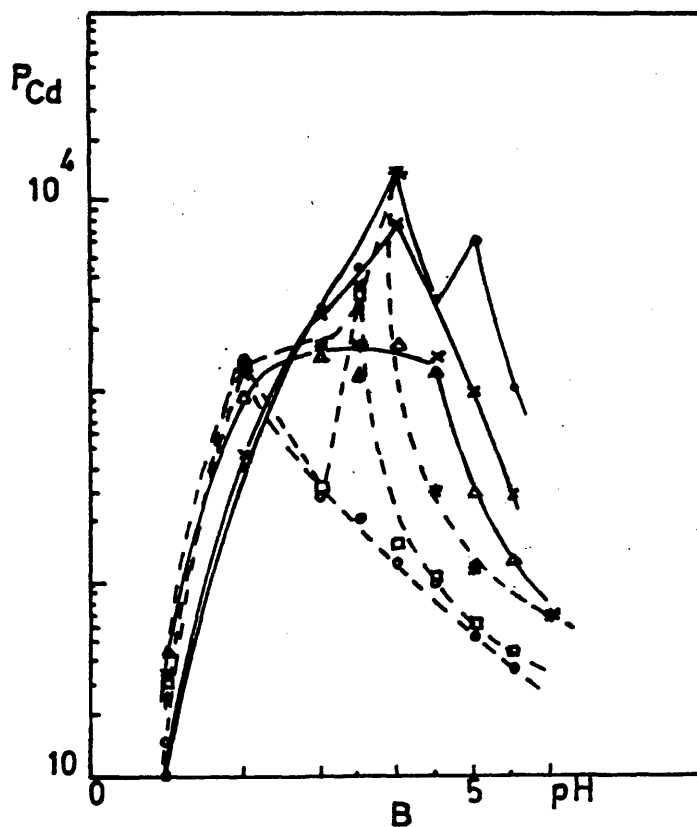
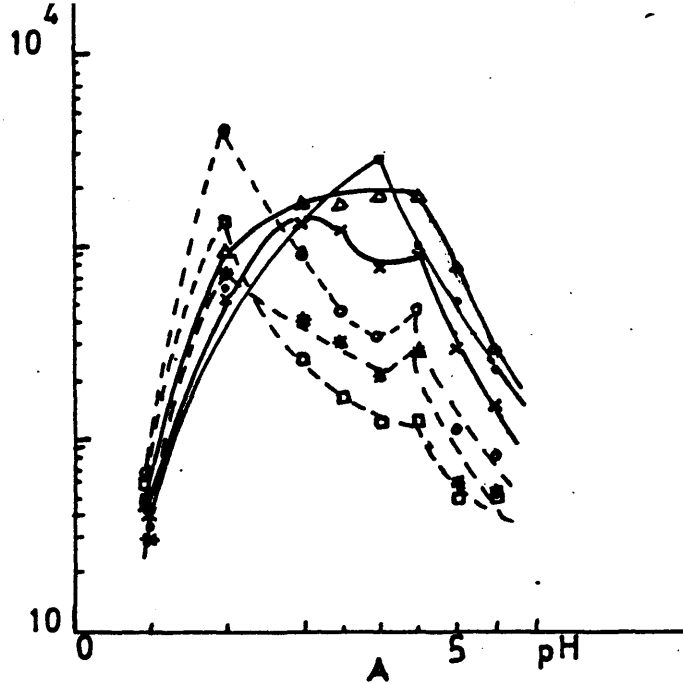


FIG.29 - A - Fijación de $Zn(II)$ sobre $PZr(H^+)$ en -
función del pH en medios agua-etanol
B - Fijación de $Cd(II)$ sobre $PZr(H^+)$ en -
función del pH en medios agua-etanol
•- 10%, x- 20%, Δ - 30%, *- 40%, \square - 50%, o- 60% et.

Tabla 61

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)$ en medios etanólicos tamponados

V/m	pH	P_{Cd}					
		10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	2	2	46	36	32	15
200	2	498	592	1184	1718	1670	1892
200	3	5638	3280	1892	2274	386	356
200	3.5	6192	4804	1468	2274	4404	264
200	4	22820	11300	2356	22820	190	140
200	4.5	4142	1836	1782	370	171	128
200	5	8654	1276	344	135	68	57
200	5.5	1376	330	140	77	46	39

Estos resultados se han representado en la figura 29.

A la vista de la representación gráfica 29A podemos deducir que, en general, cuando se hace - aumentar el pH de la disolución, aumenta la fijación del Zn^{2+} para una concentración dada de etanol. En la misma figura se aprecian dos zonas en que los coeficientes de reparto obtenidos para el $\text{Zn}(\text{II})$ alcanzan valores máximos, siendo hacia pH 2 y 4-4.5. Se observa, asimismo, que los valores de los coeficientes de reparto del $\text{Zn}(\text{II})$ cuando la concentración de etanol es del 20 ó 30%, varían de forma semejante con el pH, sucediendo algo similar cuando la concentración de etanol es del 50 ó 60%. Sin embargo, se produce una posible anomalía cuando la concentración de disolvente orgánico en solución es del 40%.

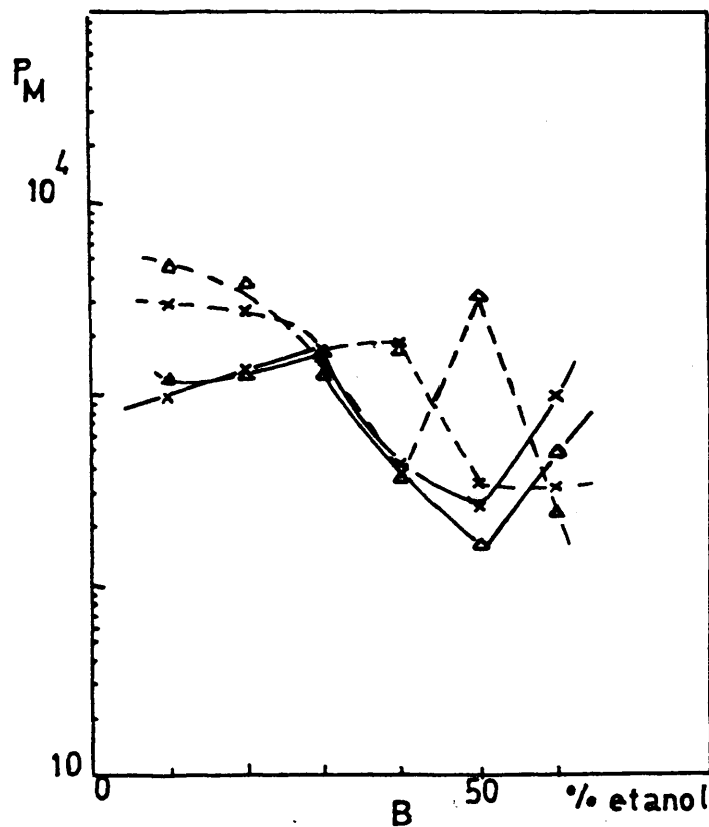
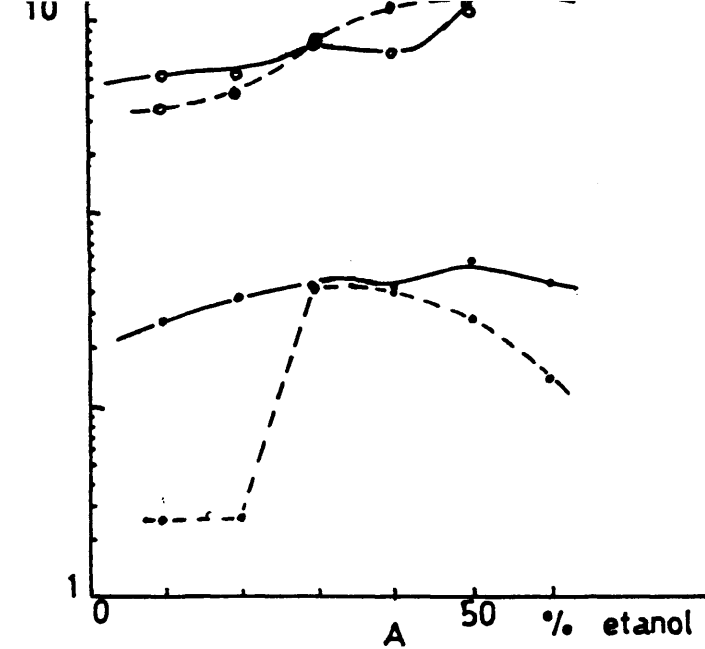


FIG.30 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) — y Cd(II) --- sobre $PZr(H^+)$ en función del % de etanol

A - pH=1 -• , pH=2 -o

B - pH=3 -x , pH=3.5 -Δ

En la figura 29B correspondiente al estudio realizado para el Cd(II) , se observa que a pH elevado la fijación del catión disminuye a medida que aumenta la concentración de etanol en disolución. A pH 1-2 sin embargo, se aprecia un aumento progresivo en los valores de los coeficientes de reparto del Cd(II) para concentraciones de etanol del 10 al 30% y después, un descenso, también progresivo, hasta un 60% de etanol en solución, si bien, se producen ciertas inversiones.

En general, se producen irregularidades del tipo de las ya mencionadas en el apartado II.4.1 pudiéndose explicar de la misma forma que entonces.

En las figuras 30 y 31 hemos representado la variación de los coeficientes de reparto de los dos cationes en estudio en función de la concentración de etanol en solución, a pH fijo.

Se observa que para concentraciones de etanol del 30 al 50% y a pH 1 y 2 (fig. 30A) la separación de ambos cationes es prácticamente imposible dado que los coeficientes de reparto obtenidos son casi idénticos. Se aprecia, asimismo, que para los mismos pH, el coeficiente de reparto del Cd(II) presenta un mínimo para un 10% de etanol en solución mientras que para un 60 % de disolvente orgánico, el coeficiente de reparto obtenido para el Zn(II) es máximo.

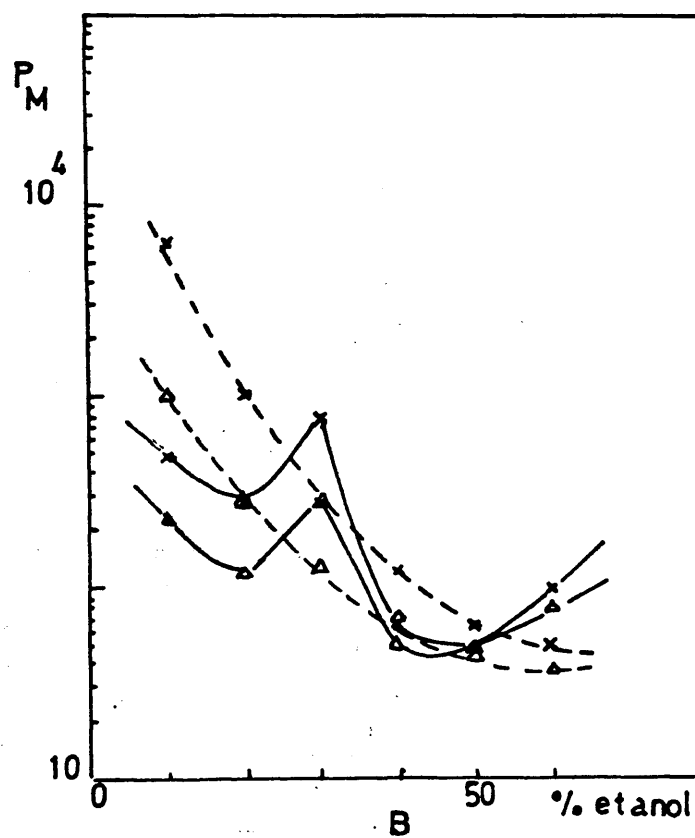
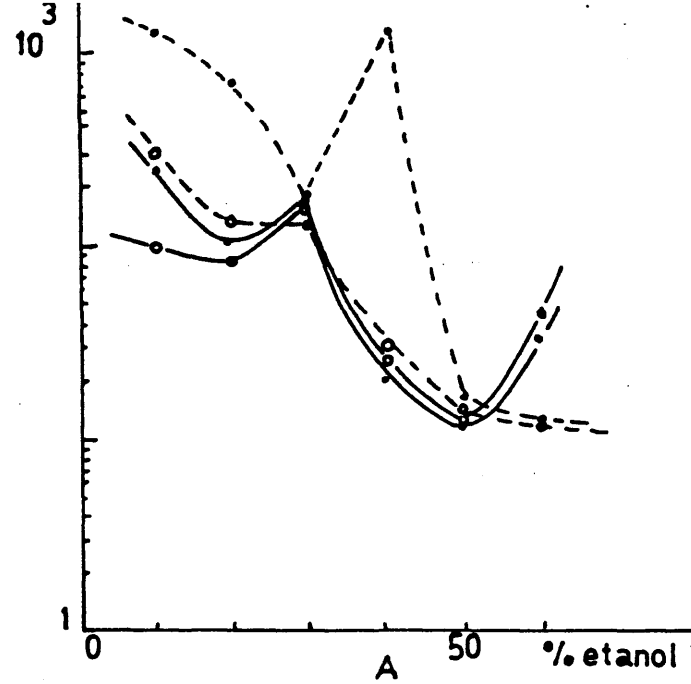


FIG.31 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) — y Cd(II) --- sobre $PZr(H^+)$ en función del % de etanol

A - pH=4 -• , pH=4.5 -○

B - pH=5 -x , pH=5.5 -Δ

Respecto a una posible separación - de Zn(II) y Cd(II) en mezclas H₂O-etanol hemos realizado el cálculo de algunos factores de separación que expon-- dremos a continuación.

A pH 1 y 10% de etanol el coeficien-- te de reparto del Zn(II) es 32 y el del Cd(II) es 2.6 -- por lo que $S_{Cd}^{Zn} = 12.6$ que hace esperar que tales condi-- ciones favorezcan teóricamente la separación de ambos ca-- tiones.

A pH 3 y 3.5 (fig. 30B) se aprecian inversiones en los valores obtenidos para los coeficien-- tes de reparto de ambos iones, semejantes a las observa -- das en los mismos casos estudiados en el apartado III.4. 1. Esto nos obliga a pensar, una vez más, en que el tampón-- monocloroacético-monocloroacetato pueda influir en gran-- manera sobre el comportamiento de los cationes en este -- medio.

A pH 3 y un 40% de etanol, el coefi-- ciente de reparto obtenido para el Zn(II) es 482 y el ob-- tenido para el Cd(II) es 2274, con lo que el factor de se-- paración será $S_{Zn}^{Cd} = 4.6$

Para esa misma concentración de di-- solvente orgánico y a pH 3.5 el coeficiente de reparto -- del Zn(II) es 392 y el del Cd(II) 2274 y por lo tanto, -- $S_{Zn}^{Cd} = 5.8$

Para un 50% de etanol y a pH 3.5 el factor de separación que se obtiene es $S_{Zn}^{Cd} = 24.2$, lo suficientemente elevado como para suponer que en tales condiciones la separación entre Zn(II) y Cd(II) sea perfectamente posible.

A pH 4 y 40% de etanol la diferencia entre los coeficientes de reparto entre los dos iones es todavía más acusada, obteniéndose un factor de separación $S_{Zn}^{Cd} = 90.5$

A pH 5 y 5.5 obtenemos curvas completamente análogas para ambos cationes, no pudiendo esperar, sin embargo, una buena separación de ellos debido a la poca diferencia entre los coeficientes de reparto obtenidos.

III.4.3.- Sistema agua-propanol(1)

En el estudio realizado para la fijación de los cationes Zn(II) y Cd(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$ en función del pH y en medios formados por mezclas de agua-propanol(1) hemos obtenido los resultados que exponemos en las tablas 62 y 63.

Tabla 62

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr(H}^+)$ en medios agua-propanol(1) tamponados.

P_{Zn}

V/m	pH	10%prop-1	20%prop-1	30%prop-1	40%prop-1	50%prop-1	60%prop
200	1	34	56	58	85	96	97
200	2	608	1072	1050	2384	1708	2090
200	3	554	562	316	1482	248	186
200	3.5	1050	694	398	2262	232	218
200	4	2662	5124	1400	6738	730	638
200	4.5	1774	770	328	2944	224	260
200	5	562	280	156	302	80	78
200	5.5	392	154	130	198	63	56

Hemos representado estos resultados en la figura 32.

Tabla 63

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)$ en medios agua-propanol(1) tamponados

		P_{Cd}	
V/m	pH	10% prop-1	20% prop-1
200	1	25	35.
200	2	864	896
200	3	496	340.
200	3.5	916	652
200	4	8652	3910
200	4.5	1530	932
200	5	800	528
200	5.5	406	234

Estos resultados corresponden a los representados en la figura 32.

En la figura 32A correspondiente al estudio realizado para el $\text{Zn}(\text{II})$ se observan dos zonas - muy acusadas de máximos, semejantes al caso del empleo de metanol como disolvente orgánico, pero aún más delimitadas. Estos máximos se corresponden con pH 2 y 4 para todas las concentraciones de propanol(1).

Al igual que en casos estudiados con anterioridad los coeficientes de reparto aumentan con el pH, pero al llegar a pH 3 y 3.5 (tampón monocloraacético-monocloraacetato) los coeficientes de reparto disminuyen bruscamente para recuperarse de nuevo al aumentar el pH

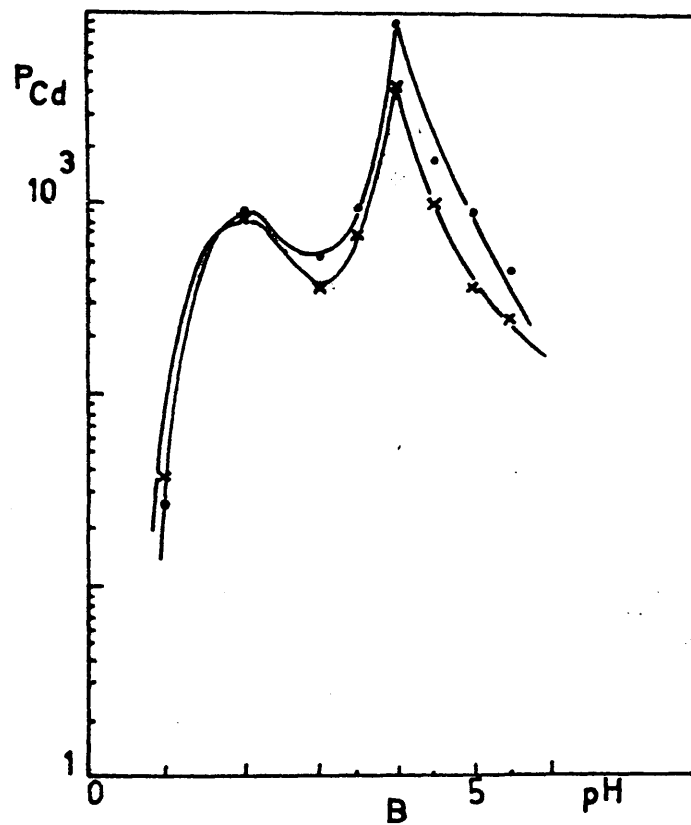
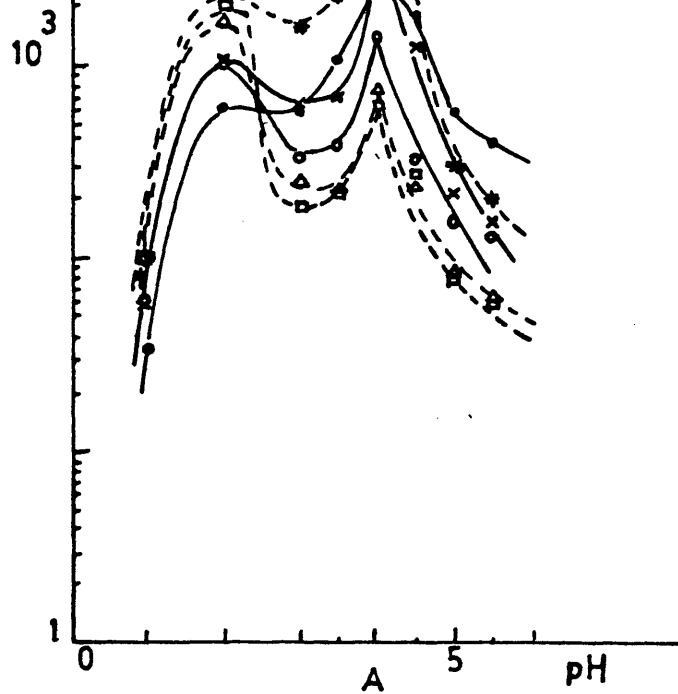


FIG.32 - A - Variación de la fijación de $Zn(II)$ sobre $PZr(H^+)$ en función del pH, en medios agua-propanol(1)

B - Variación de la fijación de $Cd(II)$ sobre $PZr(H^+)$ en función del pH, en medios agua-propanol(1).

● - 10%, × - 20%, ○ - 30%, * - 40%, △ - 50%, □ - 60% propanol(1)

hasta valor 4 y disminuir, finalmente, conforme aumenta el pH. Parece lógico pensar que si no fuera por los efectos del tampón las curvas alcanzarían un único máximo para volver a disminuir inmediatamente y sin ninguna anomalía, aunque como veremos después, en el caso del PZr^{4+} , la naturaleza de la matriz influye decisivamente.

El estudio realizado para el Cd(II) se ha representado en la figura 32B y a pesar de no estar completo, ya podemos observar las dos zonas de máximos.

Para Zn(II) y a pH 1 los valores del coeficiente de reparto aumentan con la concentración de propanol-1, sucediendo lo mismo para el caso del Cd(II) . Sin embargo, y en contraposición, a pH 5.5, el más elevado al que trabajamos, los valores de los coeficientes de reparto de ambos cationes disminuyen al aumentar la concentración de propanol-1 en solución. En la zona intermedia entre ambos pH se producen toda clase de inversiones.

Cuando la concentración de propanol(1) es del 10% los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) y Cd(II) son muy semejantes para todos los pH, salvo a pH 4 en que el del Cd(II) es 8652 y el del Zn(II) 2662 con lo que el factor de separación $S_{\text{Zn}}^{\text{Cd}} = 3.2$, insuficiente para pensar en una posible separación.

Algo semejante sucede para el caso -
en que la concentración de propanol(1) es del 20%. Los va-
lores obtenidos para los coeficientes de reparto de am -
bos cationes difieren tan poco que los factores de sepa-
ración para todos los pH son muy pequeños.

De lo expuesto con anterioridad se -
deduce que la separación de Zn(II) y Cd(II) en tales con-
diciones, no es factible.

III.4.4.- Sistema agua-acetona.

Hemos realizado el estudio de la fijación de Cd(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$ de forma análoga a la expuesta en apartados anteriores empleando mezclas de --- agua-acetona como medios de reacción.

Los resultados obtenidos son expuestos en la tabla siguiente.

Tabla 64

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr(H}^+)$ en medios agua-acetona tamponados

P_{Cd}							
V_i/m	pH	10% acet	20% acet	30% acet	40% acet	50% acet	60% acet
2000	1	27	35	18	13	1	9
2000	2	1212	824	1010	950	1186	1106
2000	3	1304	800	4142	446	294	246
2000	3.5	3910	1304	6774	584	312	242
2000	4	---	5152	---	2578	2676	2274
2000	4.5	76532	1570	---	512	238	208
2000	5	---	584	22820	147	76	52
2000	5.5	282	240	1570	106	60	43

Estos resultados han sido representados en la figura 33.

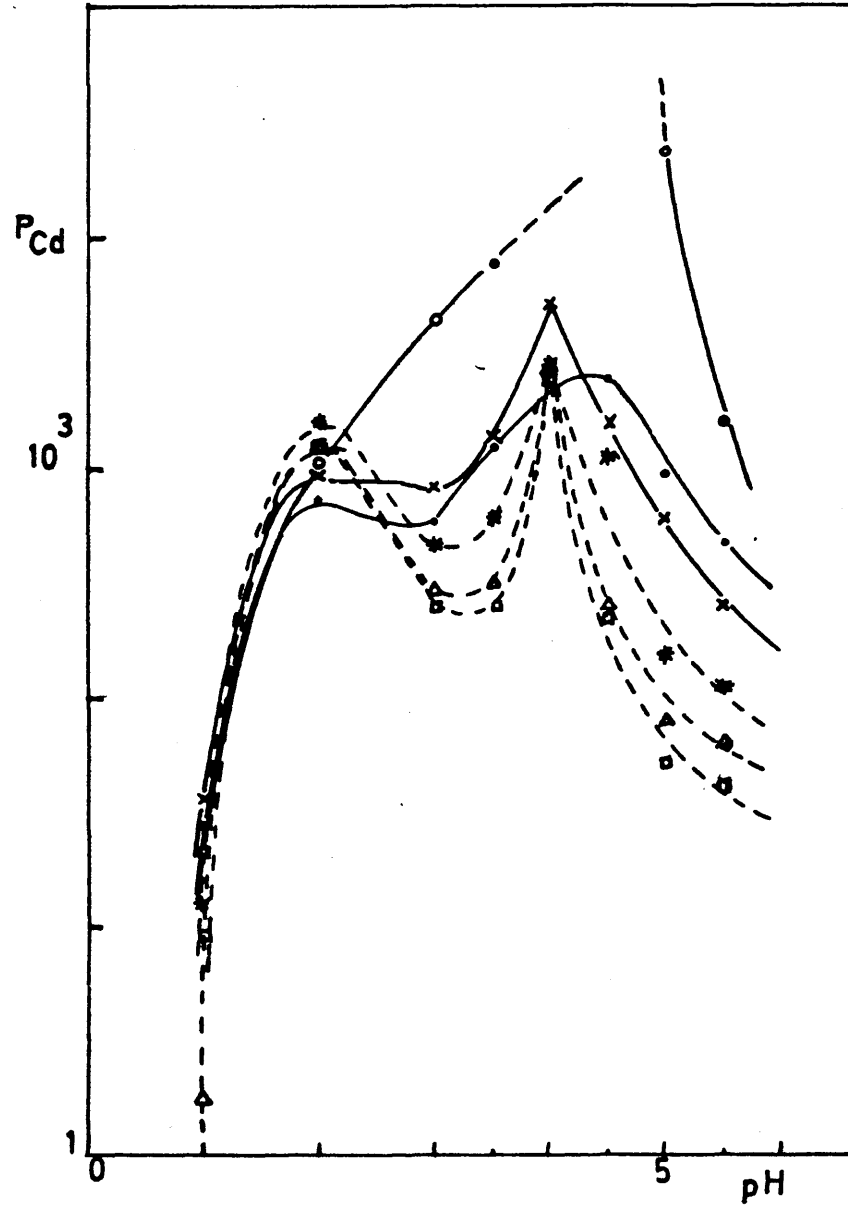


FIG.33- Variación de la fijación del Cd(II) sobre $PZr(H^+)$ en función del pH, en medios agua-acetona.

• - 10%, x - 20%, o - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% -- acetona.

A la vista de la representación gráfica podemos apreciar, como en los casos precedentes, las mismas dos zonas de máximos hacia pH 2 y 4 con el descenso en los coeficientes de reparto a los pH 3 y 3.5.

En la misma figura se observa que - cuando la concentración de acetona en disolución es del 10% se producen discontinuidades a pH 4 y 5, y cuando la concentración de disolvente orgánico es del 30%, otra discontinuidad más profunda a pH 4 y 4.5. Esto significaría que los coeficientes de reparto del Cd(II) en esas condiciones alcanzarían un valor infinitamente grande, es decir, la fijación del catión sobre el cambiador sería casi absoluta.

III.4.5.- Discusión de los resultados.

Dedicamos este apartado a discutir los resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) y Cd(II) sobre $\text{PZr(H}^+)$ en medios formados por mezclas de agua-etanol, agua-metanol, agua-propanol(1) y agua-acetona. Este estudio ha quedado representado en las figuras 26 a 33.

Observando tales representaciones gráficas se aprecia, como norma general, dos zonas muy acusadas en las que los coeficientes de reparto de los cationes alcanzan los valores máximos, hacia pH 2 y 4.

Es importante resaltar que el empleo del tampón monocloraacético-monocloraacetato con el que fijamos los pH 3 y 3.5, influye de alguna forma en el comportamiento del sistema. Esto es atribuible a un aumento en la estabilidad de los complejos monocloraacetato y acetato en disolución, como consecuencia del descenso de la constante dieléctrica; estabilidad no compensada por el débil poder de fijación de la matriz empleada.

Se observa, asimismo, que cuando la concentración de disolvente orgánico llega a ser del 30%

se producen anomalías de diversos tipos tal como si esa-
concentración produjera una situación límite en el com-
portamiento del sistema. Esto nos hace pensar en una posi-
ble concentración crítica del disolvente orgánico.

En general, los valores de los coefi-
cientes de reparto obtenidos son más elevados cuando el-
disolvente orgánico empleado es etanol que en el caso --
del metanol. Como el estudio con propanol(1) y acetona no
se ha completado, no podemos hacer una comparación rotun-
da pero extrapolando podríamos establecer una secuencia-
en los coeficientes de reparto que se traduciría en $P_M(\text{acet})$
> $P_M(\text{prop-1})$ > $P_M(\text{et})$ > $P_M(\text{met})$.

En todos los casos estudiados hemos
observado inversiones en el orden que parecía lógico su-
poner para el valor de los coeficientes de reparto obte-
nidos en función del % de disolvente orgánico empleado, --
lo que nos hace pensar que el intercambio en estas condi-
ciones no está controlado únicamente por la constante --
dieléctrica del medio. Así, los aumentos en la fijación de
los cationes sobre el cambiador son debidos al aumento --
de estabilidad de los pares iónicos formados por dicho --
cación y los grupos responsables del intercambio en el --
interior del cambiador. El descenso en la fijación de los
cationes sobre el cambiador se debe al aumento de las --
constantes de formación de complejos en disolución. Todo-
ello como consecuencia de la disminución de la constante

dieléctrica.

Finalmente, es importante destacar - el hecho de que parece posible la realización de buenas - separaciones de los cationes en estudio Zn(II) y Cd(II) - en los medios agua-etanol y agua-metanol, pues se obtienen unos factores de separación bastante elevados y de los - que ya hemos hablado en apartados anteriores. Sin embargo, en lo que hemos podido comparar referente al empleo de - propanol(1) como disolvente orgánico, no parece que sean - posibles tales separaciones en estas condiciones experi- mentales.

III.5 - Estudio experimental de la variación con -
el pH de los coeficientes de reparto de alg
unos cationes bivalentes sobre $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$,
en diversas mezclas disolventes.

Hemos llevado a cabo un estudio totalmente análogo al realizado con el $\text{PZr(H}^{\dagger})$ Bio-Rad, empleando, en esta ocasión, el cambiador sintetizado en nuestros laboratorios mediante precipitación cinéticamente controlada.

Las disoluciones se han preparado de forma idéntica a la expuesta en el apartado III.4. y se han estudiado los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre el cambiador en diversas mezclas de disolventes formadas por agua-metanol, agua-etanol, agua-propanol (1), agua-propanol (2) y agua-acetona en distintas proporciones.

III.5.1.- Sistema agua-metanol.

Los resultados obtenidos en nuestras experiencias son los que exponemos a continuación en las tablas siguientes.

Tabla 65

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios metanólicos tamponados.

P _{Zn}							
V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	50% met	60% met
200	1	0	0	0	0	0	2
200	2	413	418	436	476	555	563
200	3	2936	3434	2558	3888	6738	7432
200	3.5	4778	6161	4786	9756	8608	9756
200	4	11250	17414	11250	37966	---	37966
200	4.5	44112	17414	11250	76132	---	76132
200	5	---	22700	14112	---	---	---
200	5.5	---	---	22700	---	---	---

Estos resultados han sido representados en la figura 34A.

Tabla 66

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medios metanólicos tamponados.

P_{Cd}							
V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	50% met	60% met
200	1	0	0	0	0	1	0
200	2	773	552	485	366	344	390
200	3	3636	4142	5152	8652	7472	9808
200	3.5	9808	7472	9808	11310	17506	22820
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados de la tabla precedente corresponden a los representados en la figura 34B.

Tabla 67

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medios metanólicos tamponados.

P_{Ca}							
V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	50% met	60% met
200	1	4	0	0	0	0	0
200	2	127	112	87	266	73	155
200	3	776	869	1096	2094	3138	4986
200	3.5	2120	1803	2818	3734	3806	4696
200	4	10820	4208	10820	10820	22040	5310
200	4.5	8614	9382	8276	13574	6748	22040
200	5	7146	5310	5310	7146	6748	11020
200	5.5	22040	7146	6096	7146	7146	7146

Estos resultados se han representado en la figura 35A.

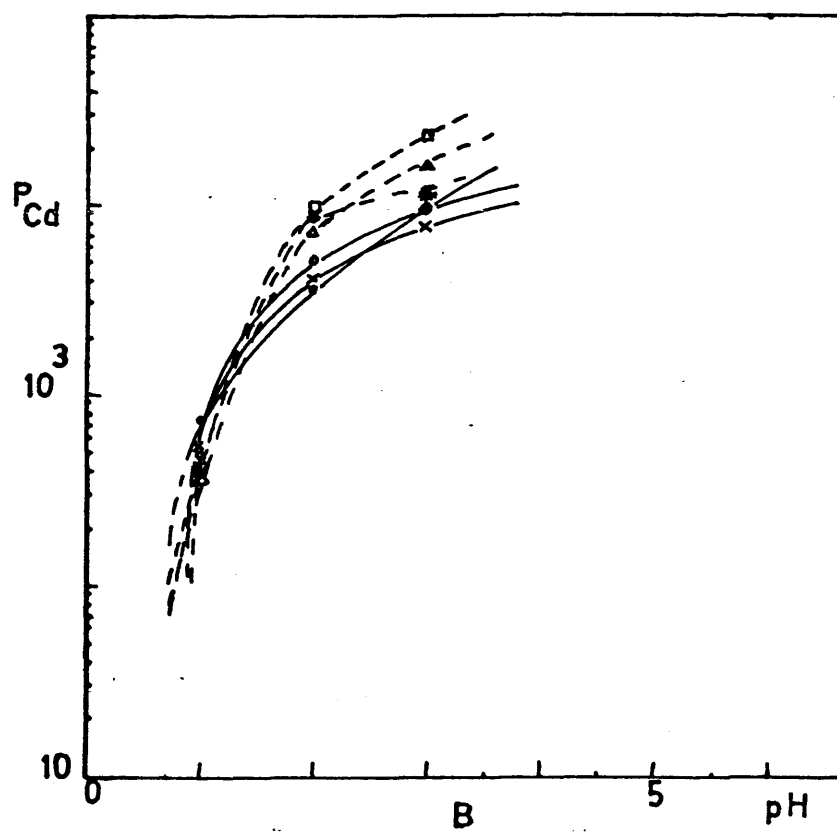
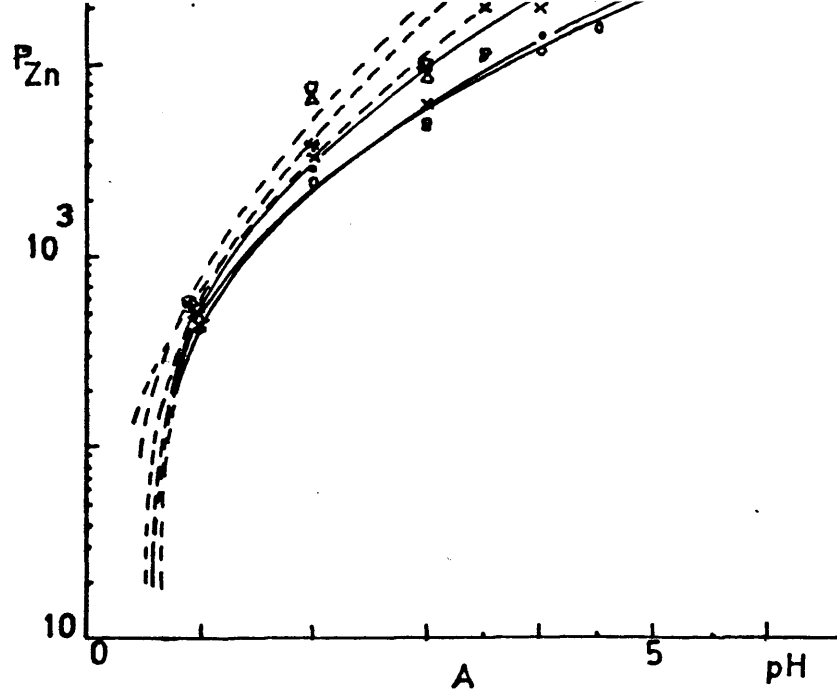


FIG.34 - Variación de la fijación de los cationes - Zn(II) (A) y Cd(II) (B) en función del pH, en medios metanólicos tamponados.

● - 10%, * - 20%, ○ - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% met

Tabla 68

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios metanólicos tamponados.

P_{Sr}							
V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	50% met	60% met
200	1	28	27	51	17	33	22
200	2	292	245	165	128	133	102
200	3	1016	1745	2333	2502	6554	5880
200	3.5	2232	2232	3454	40332	6952	5880
200	4	24120	18506	24120	24120	40332	18506
200	4.5	24120	18506	18506	40332	15000	9152
200	5	15000	18506	80866	10364	40332	7906
200	5.5	18506	40332	18506	11600	18506	15000

Los resultados obtenidos en estas experiencias se han representado en la figura 35B.

Tabla 69

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios metanólicos tamponados

P_{Ba}							
V/m	pH	10% met	20% met	30% met	40% met	50% met	60% met
200	1	2	7	0	0	4	6
200	2	394	324	256	444	382	712
200	3	1086	1412	1898	2978	3956	5044
200	3.5	1984	2422	3296	4360	5626	5794
200	4	4196	6156	4678	8192	7868	7868
200	4.5	5626	5044	8920	8920	6156	7868
200	5	5626	6792	6792	5044	7868	12912
200	5.5	4360	4678	5044	5626	7868	6156

Estos resultados corresponden a los representados en la figura 35C.

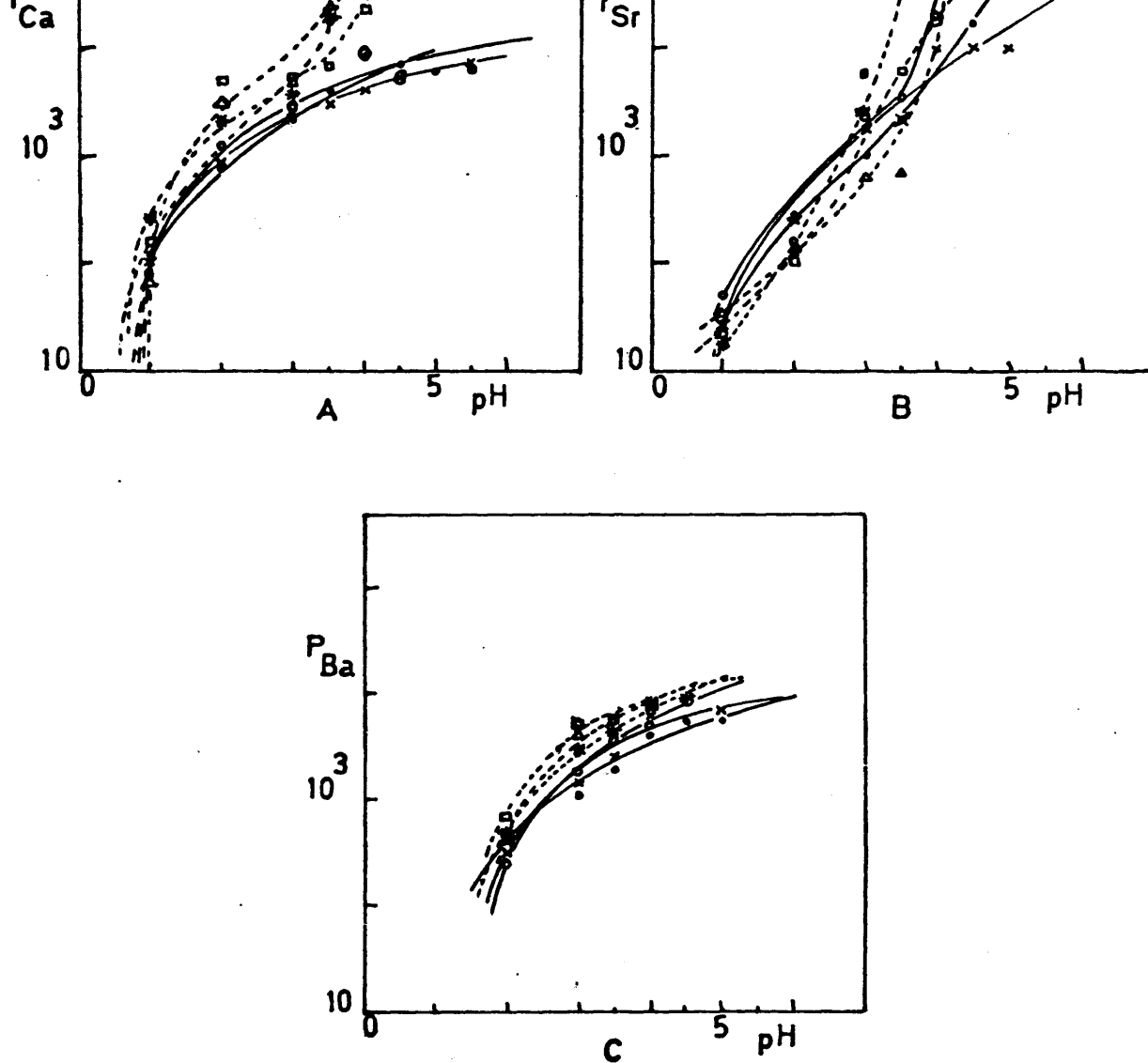


FIG.35 - Variación de la fijación de los cationes - Ca(II) (A), Sr(II) (B) y Ba(II) (C) en función del pH, en medios metanólicos tamponados.

• - 10%, x - 20%, o - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% met

En las figuras 34 y 35 hemos representado los valores obtenidos para los coeficientes de reparto de los cinco cationes en estudio: Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre el cambiador $\text{PZr(H}^+)$ sintetizado mediante precipitación cinéticamente controlada, empleando medios formados por mezclas de agua-metanol en distintas proporciones.

La determinación de la cantidad de catión en el equilibrio se ha llevado a cabo mediante valoración complexométrica, como ya se explicó con anterioridad, empleando Negro de Eriocromo T como indicador metalocrómico. En el caso de Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) es necesario ayudar a la formación del complejo M(II)-NET mediante la adición en medio tampón $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$, de un volumen no muy grande y conocido de Zn(II) de concentración conocida. Hemos empleado 5 ml de una disolución 10^{-3} M de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn}$ previamente factorizada y por diferencia hemos hallado el volumen correspondiente al Ca(II) , Sr(II) ó Ba(II) .

Respecto a los resultados obtenidos, es importante resaltar que para los cationes Zn(II) , Cd(II) y Ca(II) a pH 1 la fijación sobre el cambiador es prácticamente nula, incluso en el caso del Ba(II) se puede hablar de muy poco intercambio entre el catión y la forma H^+ intercambiable del cambiador. Sin embargo, en el caso del Sr(II) obtenemos valores más elevados en los --

coeficientes de reparto a ese pH.

En el caso del Zn(II) y Cd(II) a par tir de pH 4 observamos que la fijación es prácticamente total y de ahí que no hayamos obtenido valores finitos para los coeficientes de reparto.

Tratándose de los otros tres cationes en estudio: Ca(II) , Ba(II) y Sr(II) , observamos que hacia pH 4, por lo general, se produce un máximo en el valor de los coeficientes de reparto obtenidos, si bien conforme aumenta el pH a partir de 4, se producen anomalías en los resultados obtenidos, pues unas veces aumentan y otras disminuyen sin regla fija, cuando, en consonancia con lo que sucede en el caso de los cationes Zn(II) y Cd(II) pa rece lógico suponer que la fijación debería aumentar con el pH. Por regla general, esto es lo que sucede hasta pH 4 para todos los cationes, es decir, conforme aumenta el pH aumentan los coeficientes de reparto. Por otra parte la concentración de metanol en solución no parece influir considerablemente en los resultados obtenidos.

De los resultados obtenidos parece lógico suponer una posible separación del Sr(II) respecto de los otros cuatro cationes a pH 1, pues el valor obtenido para el coeficiente de reparto de ese catión es lo suficientemente alto como para quedar retenido en una columna cromatográfica de elución.

Quizá en algunas otras condiciones - y por las diferencias entre los respectivos coeficientes de reparto se obtuvieran buenos factores de separación - entre algunos cationes. Sin embargo, dado que los valores obtenidos para la fijación de los cinco cationes son, en general, tan elevados, lo más lógico es suponer que lo que sucedería realmente es que sería prácticamente imposible eluirlos de una columna cromatográfica o sería necesario el empleo de un gran volumen de eluyente, lo cual contribuiría a una peor separación por aparición de colas, aunque siempre nos quedaría el remedio de disminuir la masa de matriz cambiadora, ya que, como sabemos, el volumen máximo de elución está relacionado con el producto de ella - por el coeficiente de reparto.

III.5.2.- Sistema agua-etanol.

Continuando con el estudio de los -
coeficientes de reparto de diversos cationes sobre el cam-
biador $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$ hemos empleado en esta ocasión sistemas-
formados por mezclas de agua y etanol en distintas propo-
riones.

Los resultados obtenidos son los --
que exponemos en las tablas siguientes.

Tabla 70

Resultados experimentales obtenidos en el es-
tudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+}
sobre $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$ en medios etanólicos tamponados

		P_{Zn}					
V/m	pH	10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	0	0	0	0	0	0
200	2	617	795	1101	731	890	1561
200	3	1616	2936	3268	2558	2346	9756
200	3.5	4380	4778	4120	2906	5124	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados son los que hemos -
representado en la figura 36A.

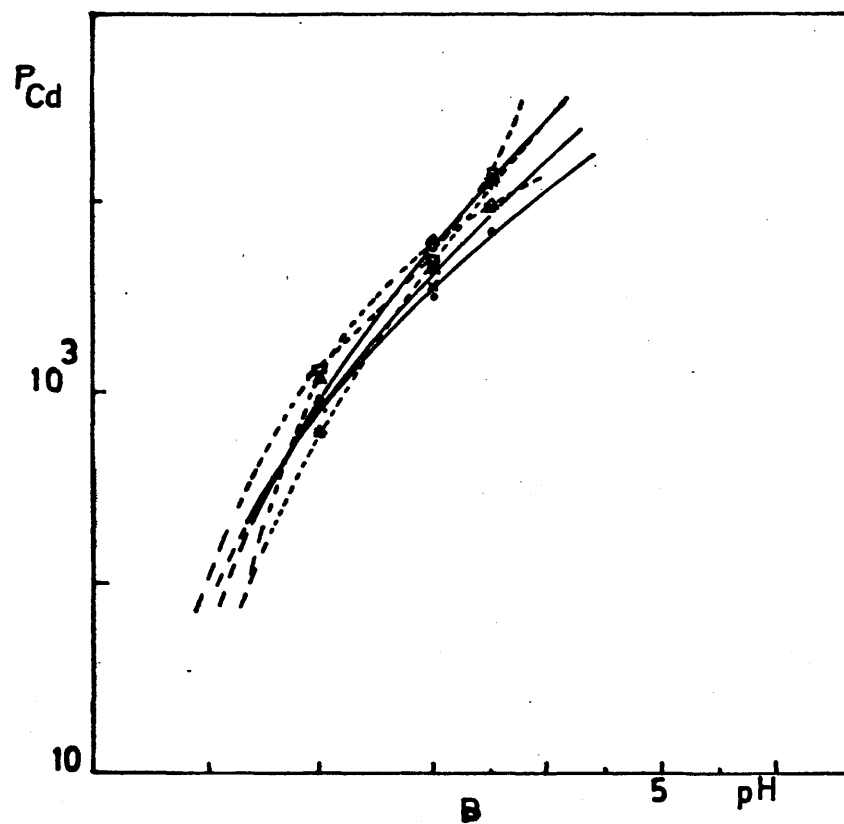
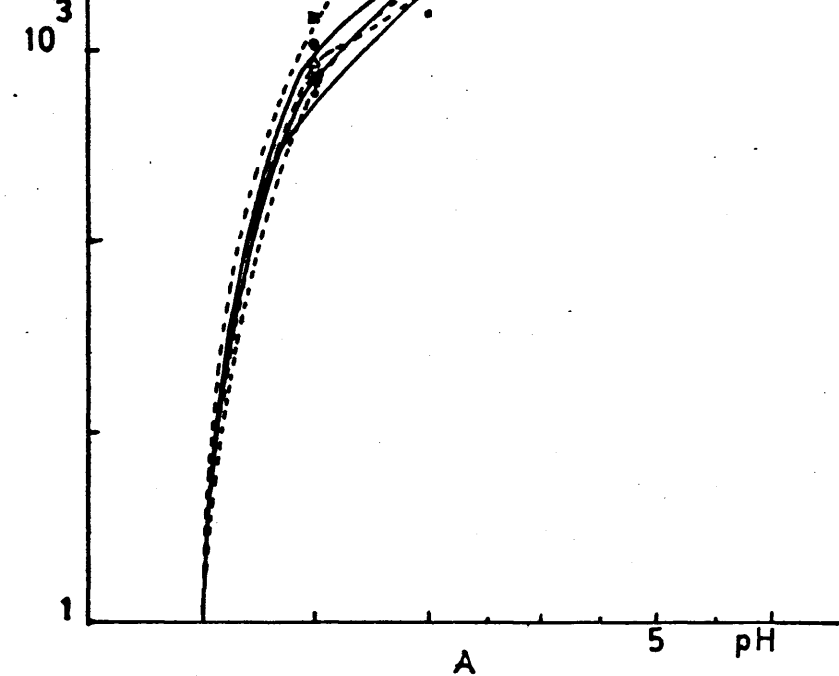


FIG.36 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A) y Cd(II) (B), en función del pH, en medios etanólicos tamponados.
 • - 10%, x - 20%, ● - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% etanol.

Tabla 71

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios etanólicos tamponados

V/m	pH	P_{Cd}					
		10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	0	0	0	0	0	0
200	2	974	865	951	652	1238	1275
200	3	3288	3910	6216	4804	6774	5152
200	3.5	7472	9808	14186	14186	9808	14186
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados obtenidos en nuestras experiencias se han representado en la figura 36B.

Tabla 72

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios etanólicos tamponados

V/m	pH	P_{Ca}					
		10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	12	6	8	14	9	15
200	2	245	279	333	468	648	1940
200	3	1096	1374	2454	4208	---	---
200	3.5	2952	2952	3806	---	---	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados corresponden a los representados en la figura 37A.

Tabla 73

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios etanólicos tamponados

V/m	pH	P_{Sr}					
		10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	36	90	75	58	71	90
200	2	317	359	515	881	2661	7907
200	3	1040	2958	3042	9528	7907	11960
200	3.5	2010	4476	5880	---	16012	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados obtenidos han sido -
representados en la figura 37B.

Tabla 74

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios etanólicos tamponados

V/m	pH	P_{Ba}					
		10 % et	20 % et	30 % et	40 % et	50 % et	60 % et
200	1	85	31	47	61	35	78
200	2	639	632	664	1707	2131	8192
200	3	1707	3618	3998	37772	---	10290
200	3.5	11788	7570	7570	---	---	---
200	4	---	6792	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados de la tabla precedente corresponden a los representados en la figura 37C.

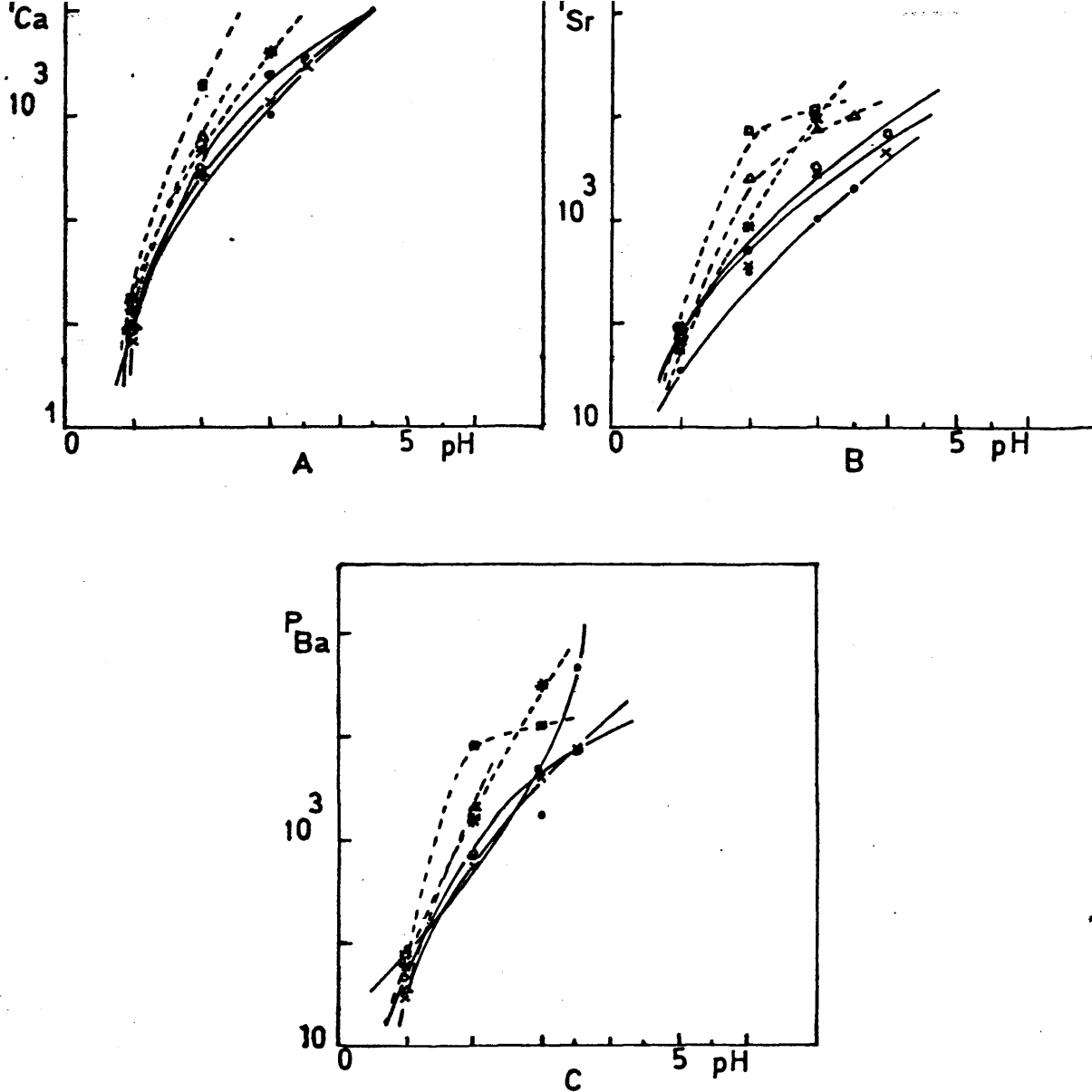


FIG.37 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II) (A), Sr(II) (B) y Ba(II) (C), sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en función del pH, en medios etanólicos tamponados.

• - 10%, x - 20%, o - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% etanol.

Realizado el estudio de la fijación de los cinco cationes ya mencionados sobre $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$, empleando mezclas de agua-etanol en distintas proporciones como disolvente, se han representado los valores obtenidos en las figuras 36 y 37.

Se observa que a pH 1 se obtienen los valores menores para los coeficientes de reparto de los cinco cationes, siendo nula la fijación del Zn(II) y del Cd(II) sobre el cambiador, en esas condiciones. El Ca(II) es el que toma valores intermedios y Sr(II) y Ba(II) presentan los coeficientes de reparto más elevados a ese pH, pero sin llegar a tomar valores altos.

Es importante destacar que a partir de pH 4 la fijación de los cationes sobre el cambiador es prácticamente absoluta y de ahí que no se le pueda asignar ningún valor numérico.

Conforme aumenta el pH se elevan los valores de los coeficientes de reparto obtenidos, y como norma general sucede lo mismo conforme aumenta la concentración de etanol en disolución, es decir, cuando disminuye la constante dieléctrica del medio.

A la vista de los resultados obtenidos, no parece posible efectuar una separación cromatográfica de los cinco cationes en estas condiciones experi -

mentales, si bien parece factible el separar conjuntamente Zn(II) y Cd(II) de los otros tres cationes en estudio, a pH 1 y cualquier concentración de etanol.

III.5.3.- Sistema agua-propanol (1).

Hemos llevado a cabo un estudio totalmente análogo a los expuestos en los apartados anteriores, empleando en esta ocasión como disolvente propanol-1 mezclado con agua en diversas proporciones.

Los resultados que hemos obtenido se exponen en las tablas 75 a 79.

Tabla 75

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(1) tamponados.

		P_{Zn}					
V/m	pH	10%prop-1	20%prop-1	30%prop-1	40%prop-1	50%prop-1	60%prop-1
200	1	2	0	6	2	9	59
200	2	484	581	911	911	1561	1486
200	3	1764	2184	4888	5524	22700	22700
200	3.5	2936	4280	11250	9756	---	45600
200	4	8606	15066	14112	22700	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados son los que hemos representado en la figura 38A.

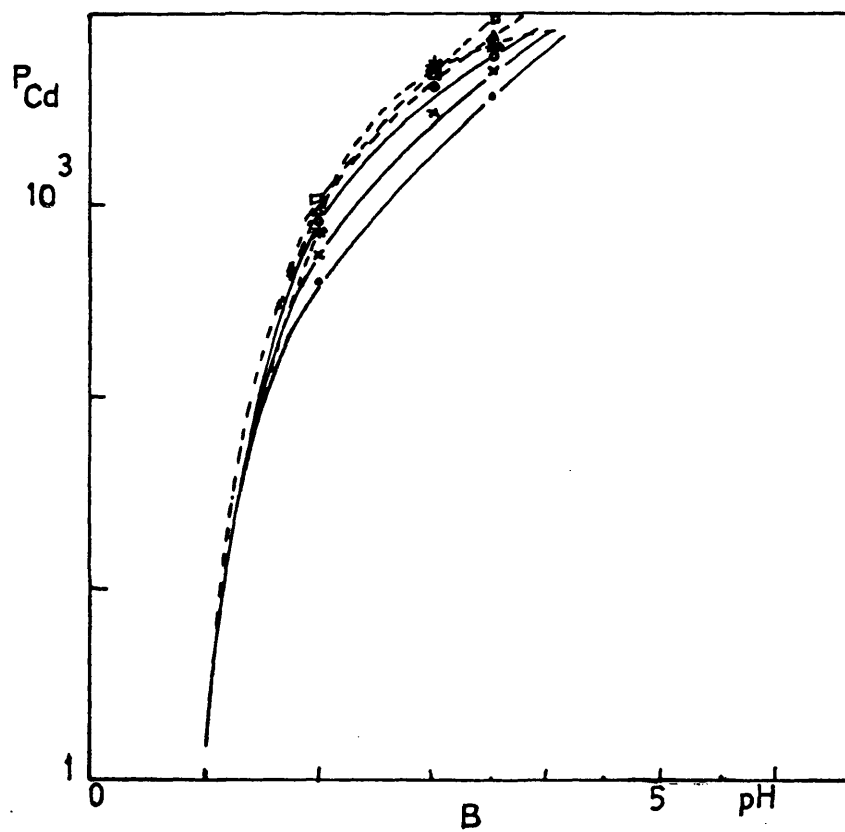
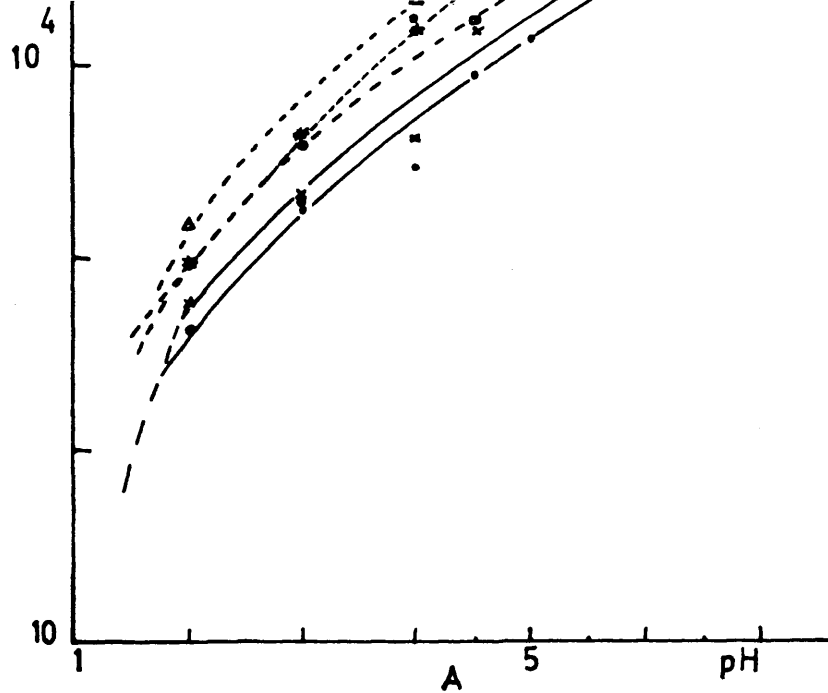


FIG.38 - Variación de la fijación de los cationes - Zn(II) (A) y Cd(II) (B) sobre $\text{PZr(H}^+)^{\pm}$, en función del pH, en medios agua-propanol(1) \bullet - 10%, \times - 20%, \circ - 30%, $*$ - 40%, Δ - 50%, \square - 60% propanol(1).

Tabla 76

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medios agua-propanol(1) tamponados.

P_{Cd}

/m	pH	10%prop-1	20%prop-1	30%prop-1	40%prop-1	50%prop-1	60%prop-1
00	1	0	0	0	0	0	0
00	2	412	552	818	749	917	1079
00	3	512	3088	4180	5554	5152	5152
00	3.5	3636	5152	6194	6774	7472	11310
00	4	---	---	---	---	---	---
00	4.5	---	---	---	---	---	---
00	5	---	---	---	---	---	---
00	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados que hemos obtenido -
los representamos en la figura 38B.

Tabla 77

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en medios agua-propanol(1) tamponados.

P_{Ca}

/m	pH	10%prop-1	20%prop-1	30%prop-1	40%prop-1	50%prop-1	60%prop-1
200	1	34	19	42	29	24	2
200	2	298	364	692	710	770	946
200	3	1010	466	3472	3806	5756	8616
200	3.5	2390	478	6084	5046	7146	12766
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados de la tabla precedente
han sido representados en la figura 39A.

Tabla 78

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(1) tamponados.

P_{Sr}

V/m	pH	10%prop-1	20%prop-1	30%prop-1	40%prop-1	50%prop-1	60%pro
200	1	152	100	135	133	141	183
200	2	390	448	624	736	3042	3428
200	3	1114	2116	4666	6372	8806	---
200	3.5	2594	3850	6748	7906	34542	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados corresponden a los representados en la figura 39B.

Tabla 79

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(1) tamponados.

P_a

V/m	pH	10%prop-1	20%prop-1	30%prop-1	40%prop-1	50%prop-1 U	60%prop-
200	1	85	160	180	590	386	570
200	2	724	1152	1706	3614	4794	6356
200	3	2130	20780	---	---	---	---
200	3.5	---	---	---	---	---	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados expuestos en la tabla anterior se representan en la figura 39C.

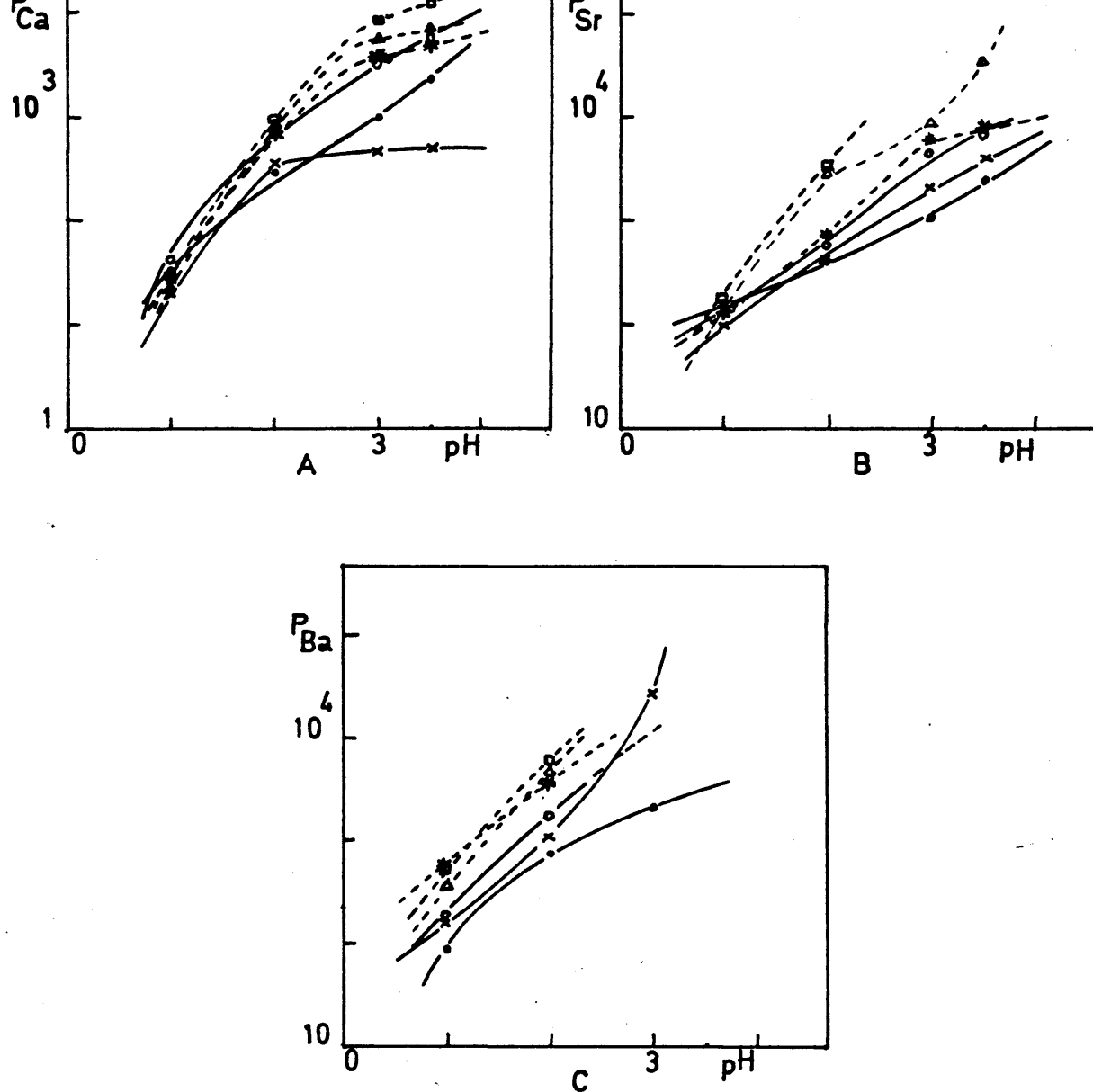


FIG.39 - Variación de la fijación de los cationes $Ca(II)$ (A), $Sr(II)$ (B) y $Ba(II)$ (C) sobre $PZr(H^+)^{\pm}$, en función del pH, en medios --- agua-propanol(1).

• - 10%, x - 20%, o - 30%, * - 40%, Δ - 50%, \square - 60% - propanol(1).

A la vista de las figuras 38 y 39 -
 En las que hemos representado el estudio realizado para la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) - sobre $\text{PZr(H}^+\text{)}^{\pm}$ en medios formados por mezclas de agua y propanol(1) en distintas proporciones, se observa que siguiendo la tónica general para todos los disolventes empleados hasta el momento, los coeficientes de reparto menores para todos los cationes se obtienen a pH 1 en que el Cd(II) no se fija en absoluto sobre el cambiador, si bien el Zn(II) se fija algo, en contraposición a lo visto en casos anteriores. Siguiendo un orden en los valores obtenidos para los coeficientes de reparto se puede establecer una secuencia según la cual $P_{\text{Cd(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$ para pH 1.

Al igual que en casos anteriores, en general, la fijación de los cationes sobre el cambiador va aumentando con el pH y cuando éste toma el valor 4 se hace infinitamente elevada, no quedando en solución nada de catión después de alcanzado el equilibrio. Es importante decir en este punto que el tamaño de grano del producto empleado como cambiador es muy pequeño, con lo que es muy probable que además de los fenómenos de intercambio iónico se produzcan otros de adsorción sobre el cambiador.

Se observa, asimismo, que en el caso del Ba(II) la fijación aumenta con mayor rapidez conforme aumenta la concentración de propanol(1) en disolución, llegando a producirse un total intercambio a pH 3 cuando la concentra-

ción de disolvente orgánico es mayor del 20%. Esto mismo sucede en el caso del Sr(II) pero únicamente cuando la concentración de propanol(1) es máxima en solución, es decir del 60%.

Podemos deducir que es posible realizar una separación del Cd(II) respecto de los otros cuatro cationes a pH 1 y cualquier concentración de propanol(1). Incluso parece probable conseguir separar Cd(II) de Zn(II) y estos dos cationes de Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) , cambiando la concentración del eluyente. Sin embargo, cualquier otro tipo de separación cromatográfica no sería, en principio, factible dado que de antemano los coeficientes de reparto son tan elevados que los cationes se quedarían fijados totalmente sobre la columna o sería preciso una gran cantidad de eluyente con lo que no se obtendrían buenas separaciones. Cabe la posibilidad, como ya se ha dicho con anterioridad, de llevar a cabo la separación en columnas con pequeñas masas de matriz.

III.5.4.- Sistema agua-propanol(2).

Se ha realizado el estudio de la fijación de los cinco cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre el $\text{PZr(H}^+\text{)}^\pm$ empleando en esta ocasión como disolvente orgánico propanol(2) en distintas concentraciones.

Los valores obtenidos para los coeficientes de reparto son los expuestos en las tablas siguientes.

Tabla 80

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr(H}^+\text{)}^\pm$ en medios agua-propanol(2) tamponados.

P_{Zn}

V/m	pH	10%prop-2	20%prop-2	30%prop-2	40%prop-2	50%prop-2	60%prop-
200	1	0	0	0	0	30	5.
200	2	531	684.	860	1327	502	223.
200	3	1774	2662	3268	4380	5124	3268
200	3.5	3434	5524	6738	6160	8960	3268
200	4	37960	22700	11250	---	17414	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados expuestos en la tabla precedente corresponden a los que hemos representado en la figura 40A.

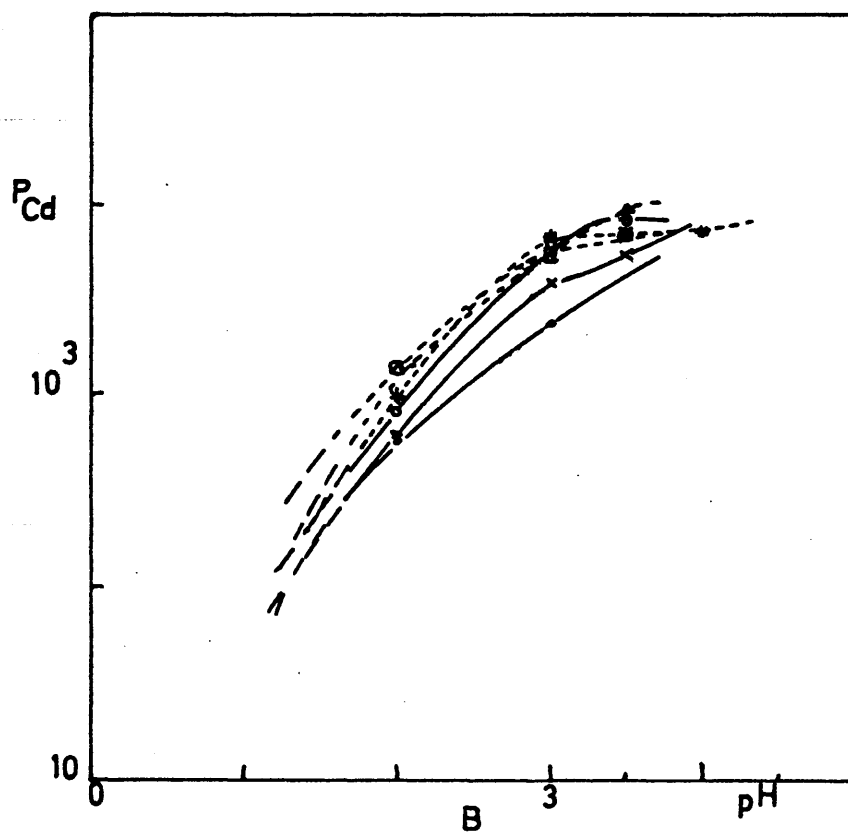
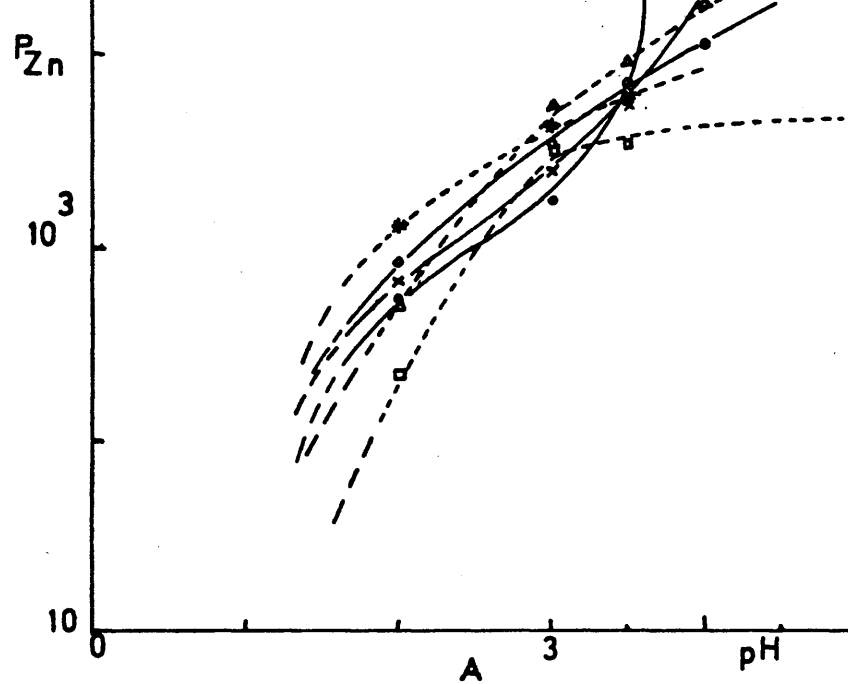


FIG.40 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A) y Cd(II) (B) sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en función del pH, en medios agua-propanol(2)

• - 10%, x - 20%, o - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% -- propanol(2).

Tabla 81

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(2) tamponados.

P_{Cd}

V/m	pH	10%prop-2	20%prop-2	30%prop-2	40%prop-2	50%prop-2	60%prop-
200	1	0	0	0	0	0	0
200	2	593	622	865	1011	1409	1409
200	3	2476	3910	6376	6774	5554	6774
200	3.5	5554	5554	8652	7472	9808	7472
200	4	---	---	---	7652	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados se representan en -
la figura 40B.

Tabla 82

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(2) tamponados.

P_{Ca}

V/m	pH	10%prop-2	20%prop-2	30%prop-2	40%prop-2	50%prop-2	60%prop-
200	1	22	32	24	16	39	15
200	2	312	364	372	849	31906	2554
200	3	1044	1716	3666	---	---	6098
200	3.5	2738	3354	5310	---	---	8614
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados anteriores se representan
en la figura 41A.

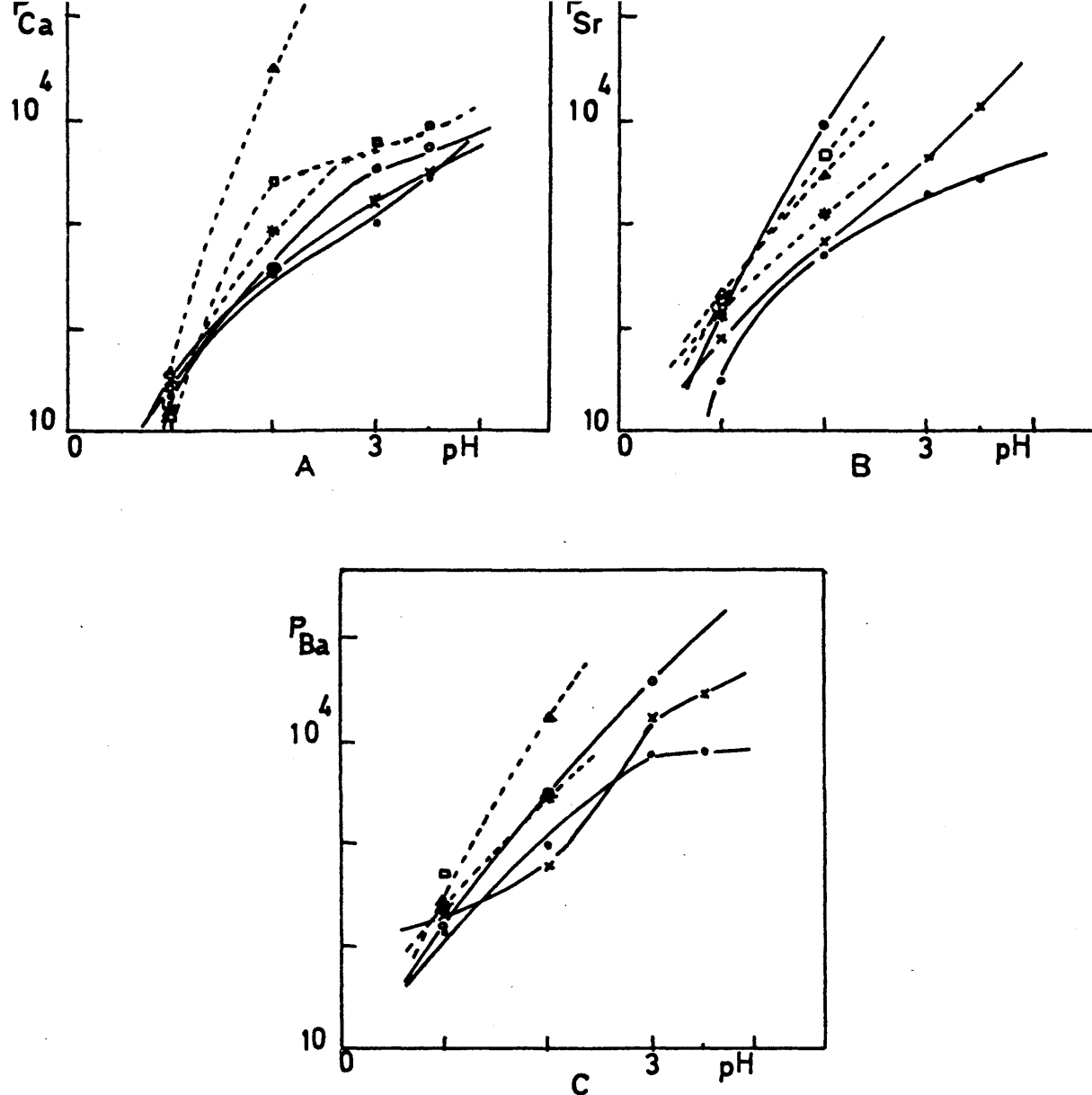


FIG.41 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II) (A), Sr(II) (B) y Ba(II) (C) sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en función del pH, en medios agua-propanol(2)

● - 10%, × - 20%, ○ - 30%, * - 40%, Δ - 50%, ◻ - 60% - propanol(2).

resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(2) tamponados.

		P_{Sr}					
V/m	pH	10%prop-2	20%prop-2	30%prop-2	40%prop-2	50%prop-2	60%prop-2
200	1	32	84	139	139	230	195
200	2	514	694	920	1274	3042	4862
200	3	2072	4476	---	---	---	---
200	3.5	2840	14104	---	---	---	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados obtenidos se han representado en la figura 41B.

Tabla 84

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-propanol(2) tamponados.

		P_{Ba}					
V/m	pH	10%prop-2	20%prop-2	30%prop-2	40%prop-2	50%prop-2	60%prop-2
200	1	144	203	159	228	284	522
200	2	1018	666	3182	3026	17282	---
200	3	7570	17282	41760	---	---	---
200	3.5	8190	29770	---	---	---	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados corresponden a los que hemos representado en la figura 41C.

A la vista de las figuras 40 y 41 se observa que a pH 1 se obtienen los menores valores para los coeficientes de reparto de todos los cationes en estudio, siendo nula la fijación para Zn(II) y Cd(II) al -- igual que en casos anteriores. Después, los coeficientes de reparto aumentan según la secuencia $P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$.

Se observa también que los valores para los coeficientes de reparto van aumentando con el pH para los cinco cationes, si bien en algunos casos se alcanza antes la fijación total del catión. Así, para Zn^{2+} y Cd^{2+} el límite máximo se alcanza a partir de pH 4 sea cual sea, en general, la concentración de disolvente en solución. El Sr^{2+} alcanza su fijación total sobre el cambiador a partir de pH 3 y para concentraciones de propanol (2) mayores del 20%. En el caso del Ba^{2+} , cuando la concentración de disolvente orgánico es del 60%, a partir de pH 2 no es posible asignar un valor numérico finito a los coeficientes de reparto, lo que hace suponer que la fijación del catión es total.

Por otra parte, al igual que en los casos de empleo de los disolventes anteriormente estudiados, se apreciaba que, conforme aumenta el pH, los valores obtenidos para los coeficientes de reparto de los cinco cationes van aumentando hasta llegar a la total fijación.

Según los resultados obtenidos será posible conseguir la elución cromatográfica de Zn(II) y Cd(II) conjuntamente mientras que quedarán retenidos los otros tres cationes. Otro tipo de separación cromatográfica no parece factible dado que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto son muy elevados.

III.5.5.- Sistema agua-acetona.

Al igual que en los apartados anteriores se ha llevado a cabo un estudio análogo de la fijación de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) y --- Ba(II) sobre el cambiador $PZr(H^+)^{\pm}$ empleando el sistema-agua-acetona como disolvente.

Los resultados que hemos obtenido en nuestras experiencias los expondremos en las tablas 85 a 89.

Tabla 85

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en medios agua-acetona tamponados.

P_{Zn}

V/m	pH	10%acet	20%acet	30%acet	40%acet	50%acet	60%acet
200	1	0	0	0	2	2	0
200	2	608	680	812	1050	476	4120
200	3	3616	3616	6160	5124	6738	---
200	3.5	6738	8606	9756	9756	22700	---
200	4	---	---	---	---	22700	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados han sido representados en la figura 42A.

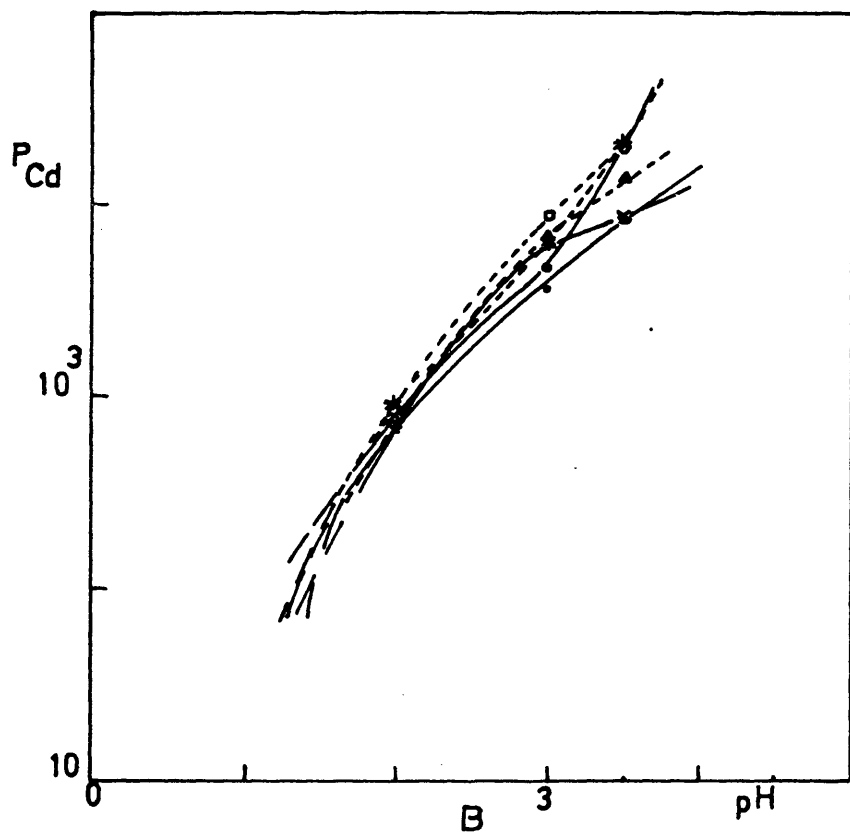
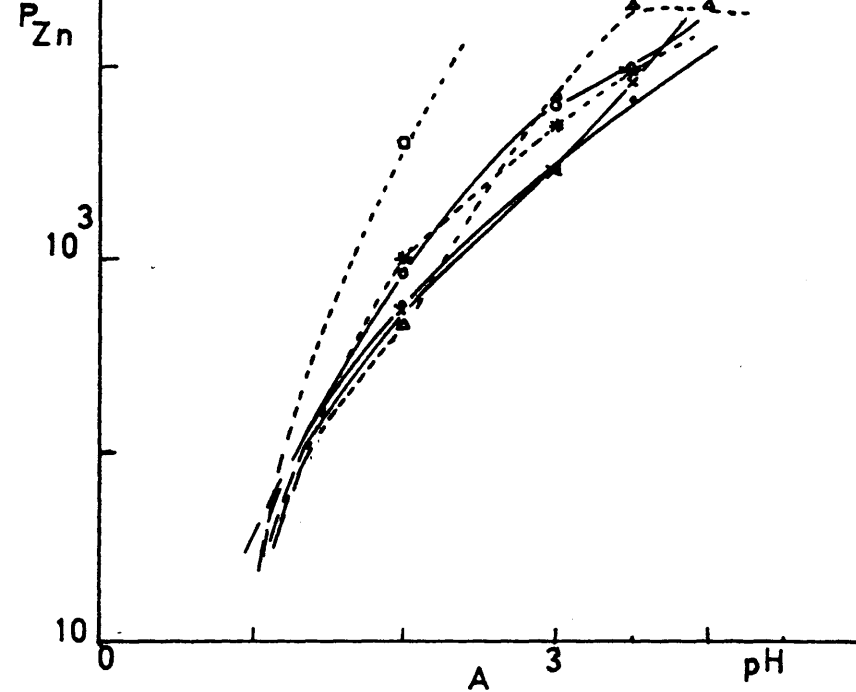


FIG.42 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A) y Cd(II) (B) sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en función del pH, en medios agua-acetona

● - 10%, x - 20%, ○ - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% - acetona.

Tabla 86

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-acetona tamponados.

P_{Cd}

V/m	pH	10%acet	20%acet	30%acet	40%acet	50%acet	60%acet
200	1	0	0	0	1	0	0
200	2	684	684	674	896	758	801
200	3	3636	6194	4804	6194	6774	8652
200	3.5	8654	9808	17506	17506	14186	---
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Los resultados de esta tabla corresponden a los representados en la figura 42B.

Tabla 87

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-acetona tamponados.

P_{Ca}

V/m	pH	10%acet	20%acet	30%acet	40%acet	50%acet	60%acet
200	1	9	42	6	8	0	7
200	2	228	266	277	288	272	779
200	3	860	1408	2248	3472	3806	6686
200	3.5	2390	---	---	6686	3472	5310
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados se representan en -
la figura 43A.

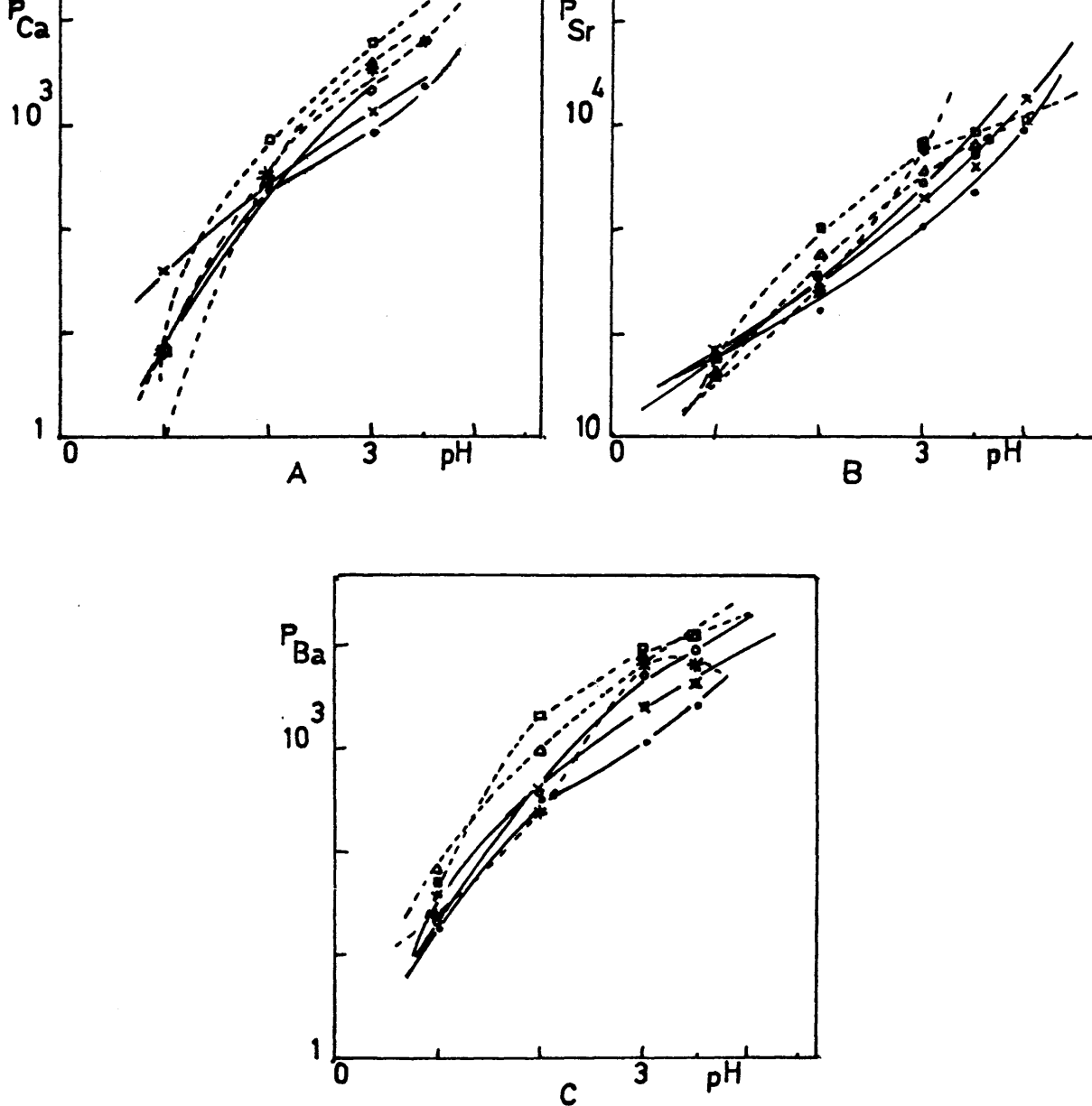


FIG.43 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II) (A), Sr(II) (B) y Ba(II) (C) sobre $\text{PZr(H}^+)^{\frac{1}{2}}$ en función del pH, en medios agua-acetona.

• - 10%, x - 20%, o - 30%, * - 40%, Δ - 50%, □ - 60% - acetona.

Tabla 88

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-acetona tamponados

P_{Sr}

V/m	pH	10%acet	20%acet	30%acet	40%acet	50%acet	60%acet
200	1	91	91	60	41	45	59
200	2	270	317	369	280	567	1114
200	3	1114	2072	3176	5590	3480	6748
200	3.5	2360	4062	5590	5590	6372	8806
200	4	9528	10854	---	---	---	14104
200	4.5	---	---	---	---	---	24320
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

Estos resultados son los que hemos representado en la figura 43B.

Tabla 89

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ en medios agua-acetona tamponados.

P_{Ba}

V/m	pH	10%acet	20%acet	30%acet	40%acet	50%acet	60%acet
200	1	18	38	20	24	70	51
200	2	328	412	398	246	934	2008
200	3	1226	2524	5044	6356	7562	8192
200	3.5	2524	4264	9336	6792	10290	10290
200	4	---	---	---	---	---	---
200	4.5	---	---	---	---	---	---
200	5	---	---	---	---	---	---
200	5.5	---	---	---	---	---	---

los resultados de la tabla precedente han sido representados en la figura 43C.

En las figuras 42 y 43 se han representado los resultados obtenidos para los coeficientes de reparto de los cationes que estudiamos, en medios formados por agua y acetona en diversas proporciones.

En principio es de destacar el hecho de que la fijación de Zn(II) y Cd(II) ya no es nula a pH 1 para cualquier concentración de disolvente orgánico, contrariamente a lo que ocurría en los casos anteriores. Sin embargo, se mantiene el aumento del valor de los coeficientes de reparto de los cinco cationes conforme aumenta el pH de la disolución. Asimismo, cuando el pH alcanza el valor 4 y, para todos los cationes, la fijación es total, no pudiendo asignar, por lo tanto, un valor numérico a los coeficientes de reparto.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos deducir que será factible la separación conjunta, por elución cromatográfica, de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} de los otros tres cationes en estudio a pH 1 y a cualquier concentración de acetona. En otras condiciones no será posible conseguir buenas separaciones.

III.5.6.- Discusión de los resultados.

En los apartados anteriores se han expuesto los resultados obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre $\text{PZr(H}^+\text{)}^\pm$ en función de la variación del pH y la concentración de disolvente orgánico empleada. Los diversos sistemas disolventes utilizados han sido los formados por mezclas agua-metanol, agua-etanol, agua-propanol(1), agua-propanol(2) y agua-acetona en distintas proporciones.

Lo primero que se observa es la gran diferencia entre los resultados obtenidos en el estudio-análogo realizado para el $\text{PZr(H}^+\text{)}$ Bio-Rad, apreciándose en aquel caso un máximo en los valores de los coeficientes de reparto para los pH 4 y 4.5, mientras que cuando el cambiador es el sintetizado en nuestro laboratorio (mediante precipitación en disolución homogénea), a partir de pH 4 la fijación de los cationes es, en general, absoluta. Este diferente comportamiento probablemente tenga su explicación en la diferencia del tamaño de partícula de ambos cambiadores, pues el sintetizado por nosotros a pesar de su mayor cristalinidad, es mucho más fino que el Bio-Rad, con lo que probablemente además de los fenómenos de intercambio se produzca conjuntamente adsorción del catión

sobre el cambiador por el aumento de la superficie específica.

En general a pH 1 se obtienen valores nulos para la fijación de los cationes Zn(II) y Cd(II) sobre el $\text{PZr(H}^+\text{)}^{\frac{1}{2}}$, si bien en el caso en que el disolvente orgánico empleado es acetona, los valores obtenidos para los coeficientes de reparto aumentan ligeramente. Para los cationes Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) también se obtienen coeficientes de reparto menores a pH 1, pero siempre sus valores son lo suficientemente elevados como para intentar una separación conjunta de Zn(II) y Cd(II) por elución cromatográfica de los demás cationes en estudio, pues es probable que no salgan de la columna o se precise un gran volumen de eluyente, con lo que se obtendrían picos poco netos. Sin embargo no parece posible la separación cromatográfica de Zn(II) y Cd(II) entre sí dado que en cualquier caso sus coeficientes de reparto son muy semejantes.

Es general que para todos los cationes y todos los disolventes empleados la fijación aumenta conforme aumenta el pH de la disolución y al llegar a pH 4 se produce una total fijación de los cationes sobre el $\text{PZr(H}^+\text{)}^{\frac{1}{2}}$ por lo que no es posible asignar un valor numérico finito a sus coeficientes de reparto. A veces se alcanza el máximo de fijación a pH menores, en general a mayores concentraciones de disolvente orgánico, es decir al disminuir la constante dieléctrica del medio.

A pH bajos se observa que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto se ajustan a la siguiente secuencia como **norma** general: $P_{Zn} \simeq P_{Cd} < P_{Ca} < P_{Sr} < P_{Ba}$ aunque en el caso del Sr(II) y Ba(II) es más difícil aplicar una regla fija puesto que según las condiciones experimentales pueden producirse inversiones.

Los disolventes empleados, su concentración y el tipo, influyen considerablemente en el valor de los coeficientes de reparto obtenidos. Así, para Zn(II) a pH 2 los coeficientes de reparto ascienden en el orden $P(\text{met}) < P(\text{prop-1}) < P(\text{prop-2}) \simeq P(\text{acet}) < P(\text{etanol})$ para un 20% de disolvente orgánico. Cuando la concentración de disolvente orgánico en solución es del 40% los valores de los coeficientes de reparto ascienden según $P(\text{prop-2}) < P(\text{met}) < P(\text{et}) < P(\text{prop-1}) < P(\text{acet})$.

En el caso del Cd(II) sucede algo semejante al igual que para los otros tres cationes.

La única consecuencia que podemos obtener es que normalmente el metanol se suele encontrar al comienzo de la serie y la acetona al final, mientras que los otros tres disolventes fluctúan de una a otra posición.

En las figuras 44 a 48 hemos repre-

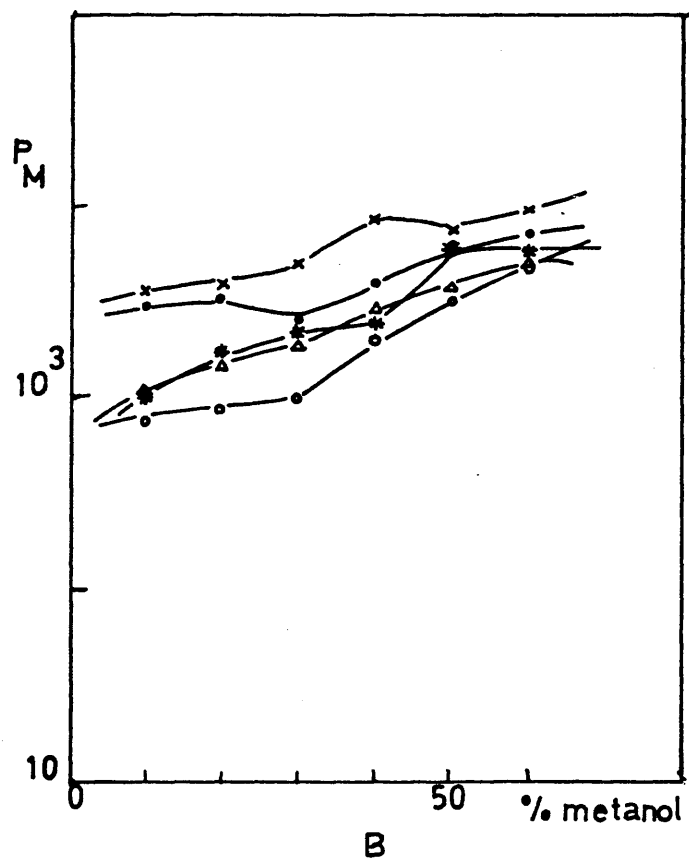
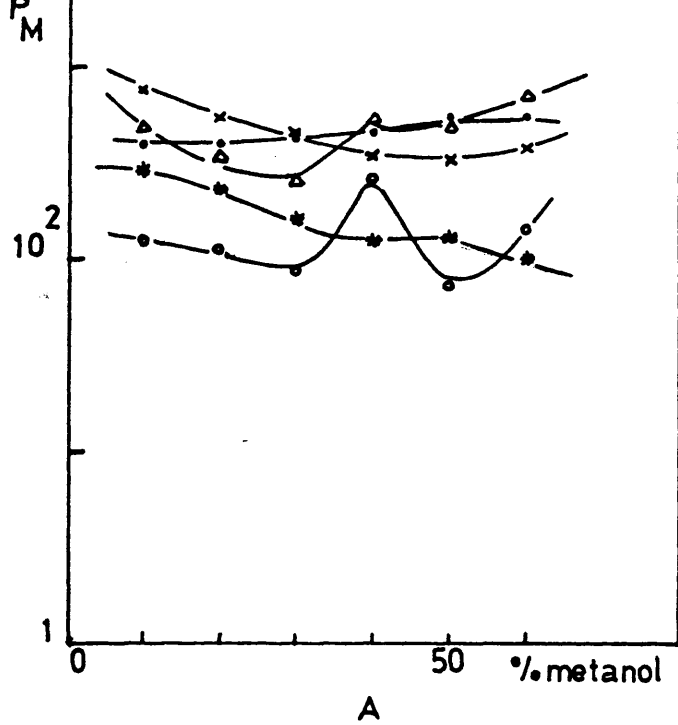


FIG.44 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) \circ -, Cd(II) \times -, Ca(II) \circ -, Sr(II) $*$ - y Ba(II) Δ - sobre $\text{PZr(H}^+\text{)}^\pm$, en función del % de metanol. A-pH=2 , B-pH=3.

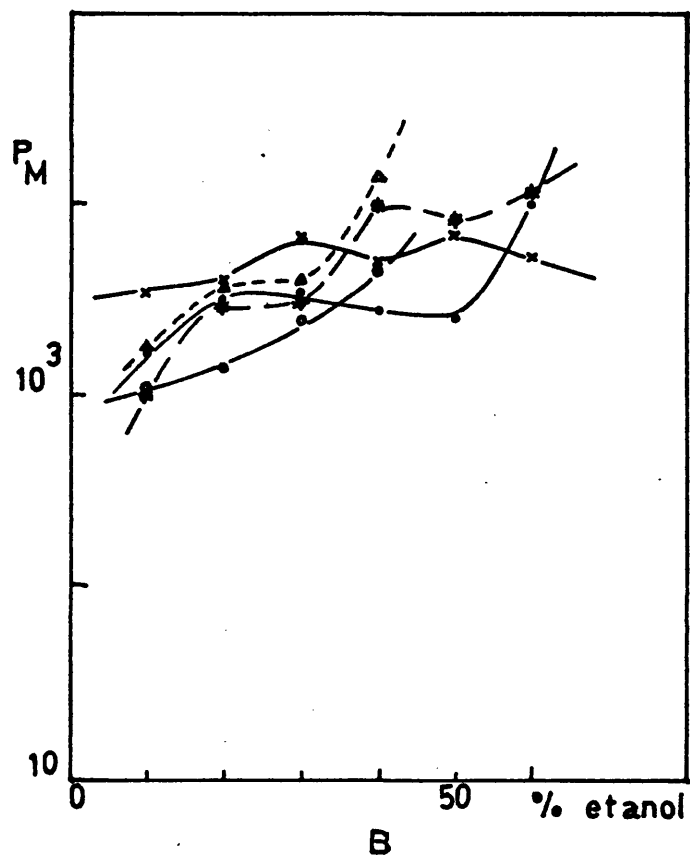
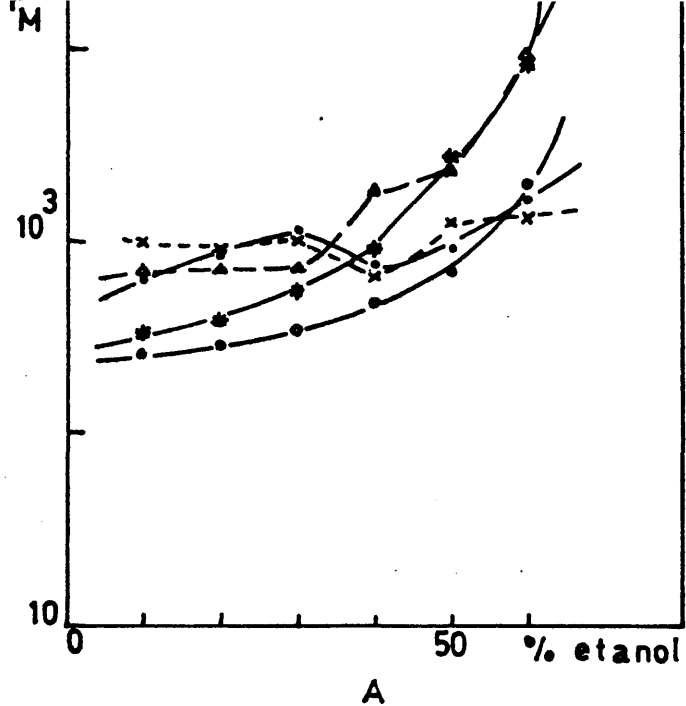


FIG.45 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) •-, Cd(II) x-, Ca(II) o-, Sr(II) * - y Ba(II) A- sobre $PZr(H^+)^{\pm}$, en función del % de etanol. A - pH=2 , B - pH=3.

sentado el estudio comparativo de los coeficientes de reparto de los cinco cationes ya mencionados en función de la concentración de disolvente orgánico en solución y a un pH determinado. Unicamente hemos representado la fijación de los iones a pH 2 y 3 debido a que en otras condiciones es muy difícil su comparación gráfica.

En la figura 44 se representa el estudio realizado empleando metanol en disolución. Se observa que tanto para pH 2 como para pH 3 las líneas se entrecruzan por lo que no parece posible realizar separaciones de los cationes en estas condiciones. En ambos casos se aprecia que el Ca(II) es el catión menos fijado mientras que los otros cuatro iones no siguen una pauta fija. Para todos los cationes la fijación es mayor a pH 3 que a pH 2 como ya se dijo con anterioridad.

En la figura 45 se representa el estudio análogo al anterior, realizado cuando empleamos en solución etanol en distintas proporciones. Al igual que cuando empleamos metanol, el catión cuyos coeficientes de reparto son menores es el Ca(II) y la fijación es mejor a pH 3 que a pH 2 y tampoco parece probable realizar separaciones de los cationes a estos pH.

En la figura 46 se representan los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) en función de la concentración de

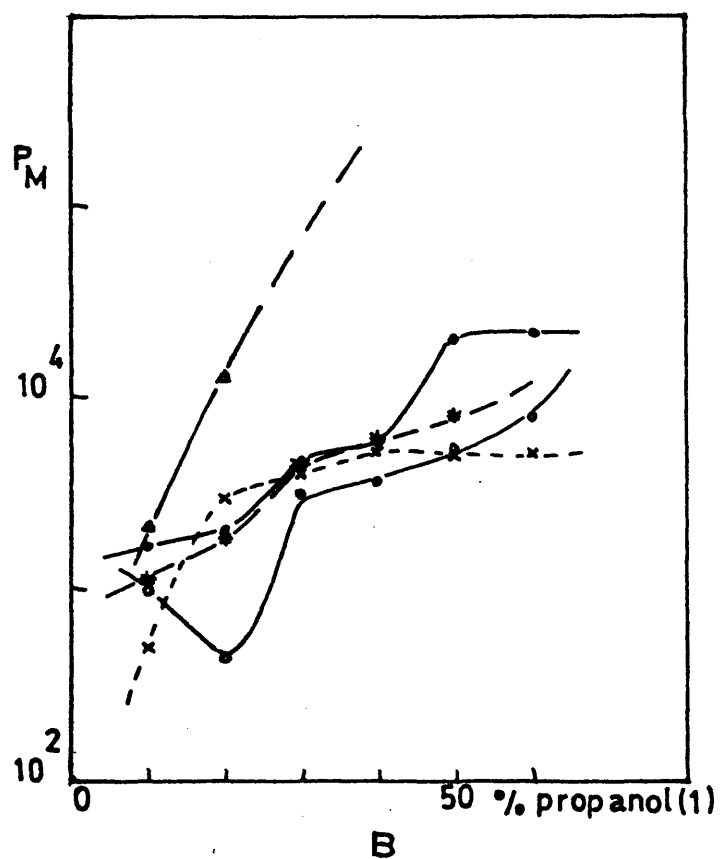
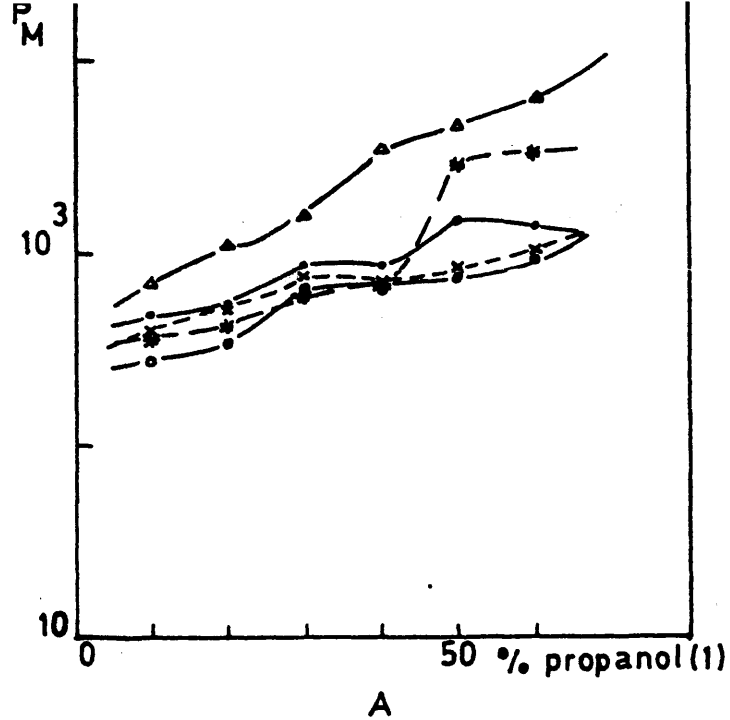


FIG.46 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) • -, Cd(II) x -, Ca(II) o -, Sr(II) * - y Ba(II) Δ - sobre $PZr(H^+)^{\pm}$ en función -- del % de propanol(1). A - pH=2, B - pH=3

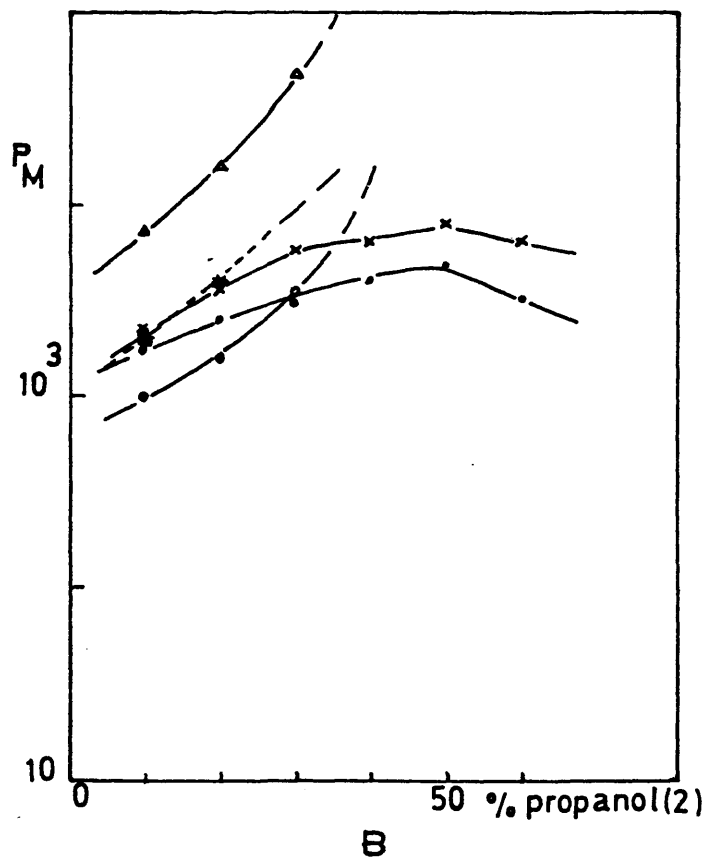
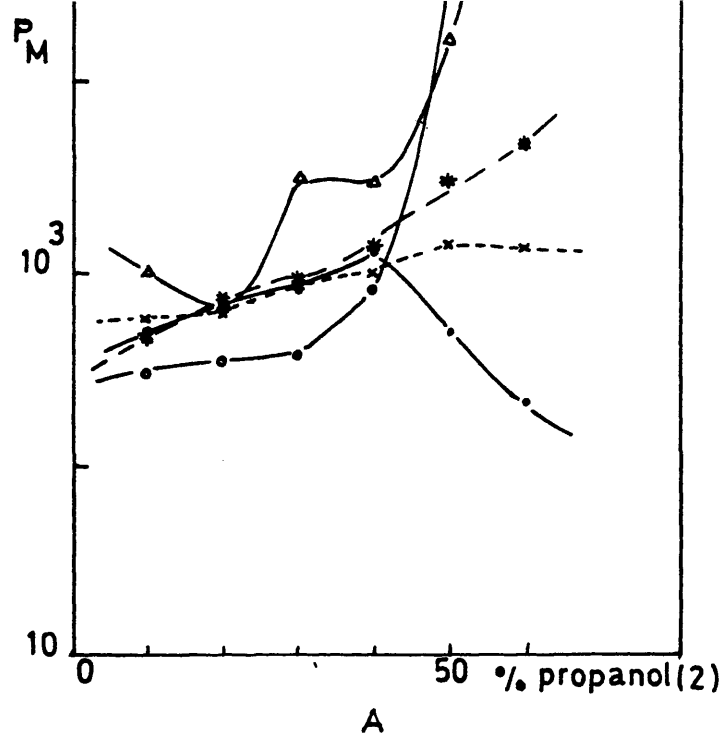


FIG.47 - Variación de la fijación de los cationes $Zn(II)$ • -, $Cd(II)$ x -, $Ca(II)$ o -, $Sr(II)$ * - y $Ba(II)$ Δ - sobre $PZr(H^+)^{\pm}$, en función del % de propanol(2). A - pH=2, B - pH=3

propanol-1 en solución a pH 2 y 3. En ambos casos el Ca^{2+} es el catión menos fijado por el $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}}$ y el Ba^{2+} el fijado con mayor intensidad. Sin embargo, en general, las curvas se cruzan entre sí de forma que no parece probable el conseguir separaciones de los cationes estudiados en estas condiciones.

En la figura 47 representamos la variación de los coeficientes de reparto de los distintos cationes estudiados en función de la concentración de propanol-2 en solución, a pH 2 y 3. Se observa la menor fijación de $\text{Ca}(\text{II})$ y la mayor de $\text{Ba}(\text{II})$, mientras que los valores para los demás cationes se entremezclan no pareciendo probable el conseguir buenas separaciones entre ellos.

Por último en la figura 48 hemos representado la variación de la fijación de los cinco cationes estudiados en función de la concentración de acetona en disolución, a pH 2 y 3. Como en ocasiones anteriores, el catión con valores menores para sus coeficientes de reparto es el $\text{Ca}(\text{II})$, y los restantes se fijan de forma que las curvas se entremezclan no pareciendo probable el conseguir buenas separaciones entre ellos por elución en columna cromatográfica. Al igual que para los demás disolventes empleados los coeficientes de reparto de todos los cationes son más elevados a pH 3 que a pH 2.

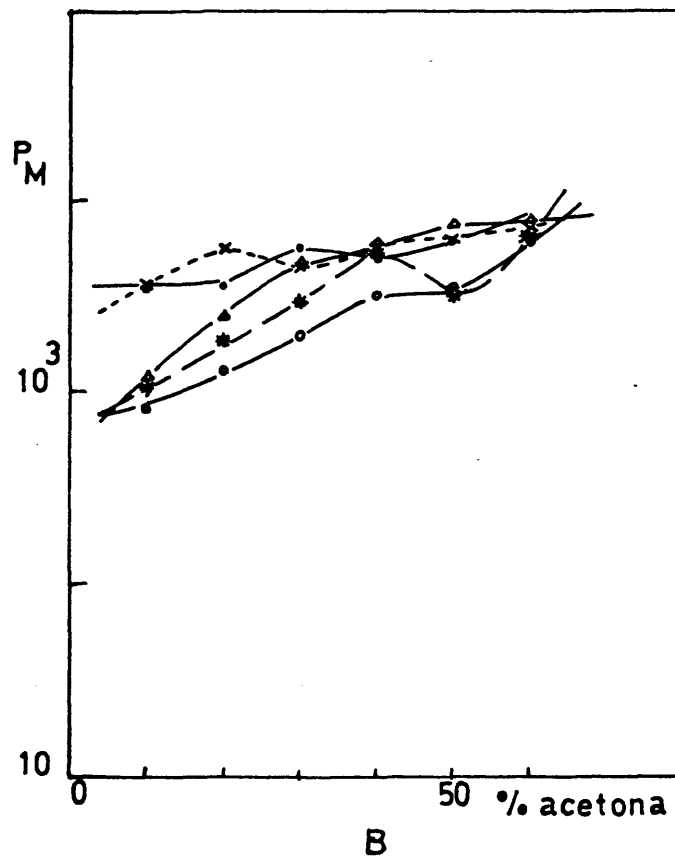
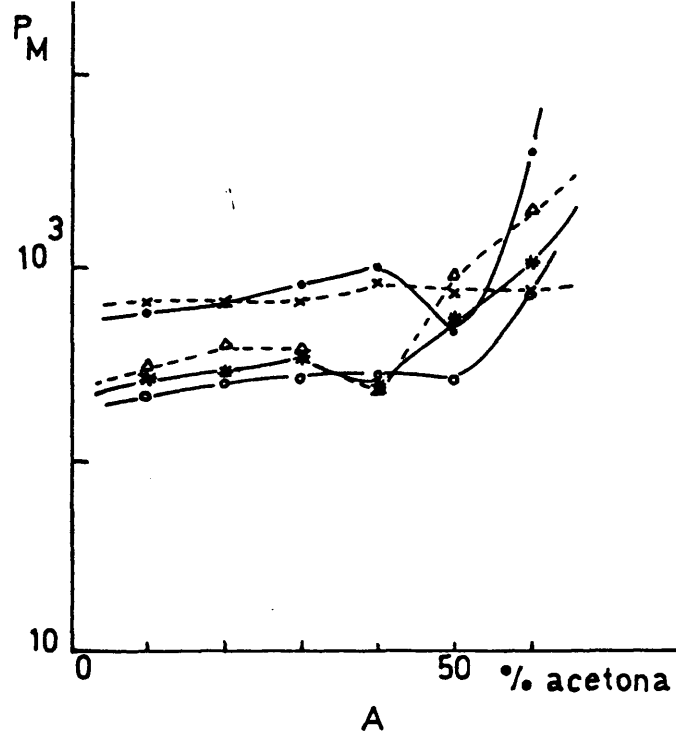


FIG.48 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) • -, Cd(II) x -, Ca(II) o -, Sr(II) * - y Ba(II) Δ - sobre $\text{PZr(H}^{\pm})^{\pm}$, en función -- del % de acetona. A - pH=2, B - pH=3.

III.6 - Estudio de los coeficientes de reparto de algunos cationes bivalentes sobre fosfato de circonio, en función de la concentración de sales amónicas, en diversas mezclas disolventes.

III.6.1-Coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre $PZr(NH_4^+)$ Bio-Rad en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución en mezclas formadas por agua-disolvente orgánico.

Hemos llevado a cabo este estudio de forma análoga al realizado con el cambiador en forma ácida intercambiable, preparándose series de ocho disoluciones en las que variamos la concentración de NO_3NH_4 y de una a otra, la concentración de disolvente orgánico en disolución, manteniendo el pH tamponado a un valor de 4.8. Los disolventes orgánicos que hemos empleado han sido, en esta ocasión, metanol y acetona en la proporción de 20, 40 y 60% en disolución.

Las disoluciones se han preparado - con arreglo al siguiente esquema.

Solución nº 1

5 ml de $(NO_3)_2X$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH=4.8
 NO_3NH_4 c.s.p. $/NH_4^+ / = 1M$
disolv.orgánico c.a.c.c. *
 H_2O c.s.p. 50 ml **

Solución nº 2

5 ml de $(NO_3)_2X$ 0.01 M
5ml tampón AcH/Ac^- 1M pH =4.8
 NO_3NH_4 c.s.p. $/NH_4^+ / = 0.5 M$
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

* c.a.c.c. cantidad adecuada cada caso (20, 40, 60%)

**c.s.p. cantidad suficiente para

Solución nº 3

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH=4.8
 NO_3NH_4 c.s.p. $/\text{NH}_4^+/=0.25$ M
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 4

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH
 NO_3NH_4 c.s.p. $/\text{NH}_4^+/=0.15$ M
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 5

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH=4.8
 NO_3NH_4 c.s.p. $/\text{NH}_4^+/=0.05$ M
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 6

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH
 NO_3NH_4 c.s.p. $/\text{NH}_4^+/=0.01$ M
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 7

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH=4.8
 NO_3NH_4 c.s.p. $/\text{NH}_4^+/=0.005$ M
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 8

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.01 M
5 ml tampón AcH/Ac^- 1M pH
 NO_3NH_4 c.s.p. $/\text{NH}_4^+/=0.001$ M
disolv.orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

X representa el catión en estudio -
(Zn^{2+} ó Cd^{2+}).

La masa de cambiador empleada ha sido 0.250 g en todos los casos.

Los resultados que hemos obtenido en nuestras experiencias se exponen en los apartados siguientes.

III.6.1.1.- Medio de reacción:disolvente acuoso

Primeramente hemos realizado el estudio de la influencia de la concentración de sal amónica sobre los coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} obtenidos empleando como cambiador $PZr(NH_4^+)$ Bio-Rad en medios exclusivamente acuosos.

Los resultados obtenidos corresponden a los de la tabla siguiente

Tabla 90

V/m	$/NH_4^+ /$	$P_{Zn(II)}$	$P_{Cd(II)}$
200	0.6	172	71
200	0.5	198	70
200	0.25	307	103
200	0.15	398	118
200	0.05	883	328
200	0.01	3678	638
200	0.005	4264	1142
200	0.001	7240	2144

Estos resultados se representan en la figura 49 en la que se observan dos curvas totalmente análogas si bien los valores obtenidos para los coeficientes de reparto del $Zn(II)$ son, para todas las concentraciones de sal amónica estudiadas, muy superiores a los obtenidos para el $Cd(II)$.

Estudiando algunos factores de sepa
ración obtenemos valores aproximados al encontrado para
una concentración de sal amónica 0.01M que es 5.7, no su_
ficiente como para suponer una posible separación entre-
ambos cationes.

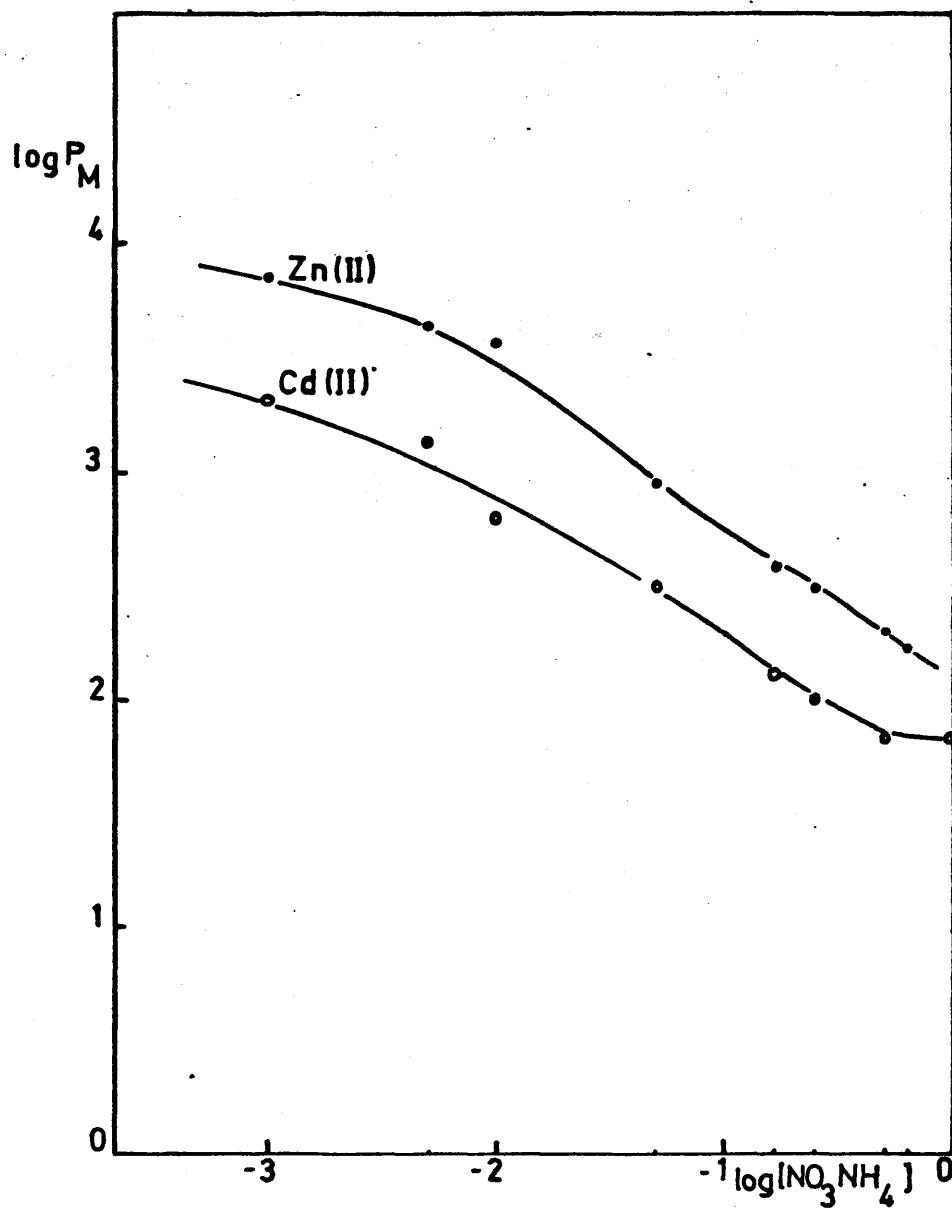


FIG.49 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) • - y Cd(II) o - sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 .

III.6.1.2.- Sistema agua-metanol.

En el estudio de los coeficientes - de reparto de Zn(II) y Cd(II) llevado a cabo en medios - formados por mezclas de agua y metanol en diversas pro - porciones empleando $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ Bio-Rad como cambiador y -- NO_3NH_4 como sal amónica en disolución, obtenemos los resul - tados que exponemos en las tablas siguientes.

Tabla 91

Resultados experimentales obtenidos en el es - tudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución y en medios agua-metanol a pH=4.8 tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	93	80	49
200	0.5	96	81	53
200	0.25	122	102	58
200	0.15	149	100	68
200	0.05	205	149	80
200	0.01	372	194	92
200	0.005	368	201	98
200	0.001	639	209	110

Estos resultados se han representa - do en la figura 50A.

Tabla 92

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución y en medio agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Cd}

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	50	34	35
200	0.5	62	36	28
200	0.25	69	38	29
200	0.15	90	41	45
200	0.05	131	120	45
200	0.01	199	162	59
200	0.005	179	203	62
200	0.001	264	232	82

Los resultados obtenidos corresponden a los que hemos representado en la figura 50B.

A la vista de la figura 50 observamos que en todos los casos y para todas las concentraciones de metanol estudiadas, los valores obtenidos para los coeficientes de reparto del $\text{Zn}(\text{II})$ son más elevados que los obtenidos para el $\text{Cd}(\text{II})$. Sin embargo, la diferencia entre ambos valores siempre es escasa y por lo tanto no podemos pensar seriamente en la realización de separaciones de ambos cationes.

Por otra parte se aprecia que la fijación de los cationes sobre el cambiador disminuye co-

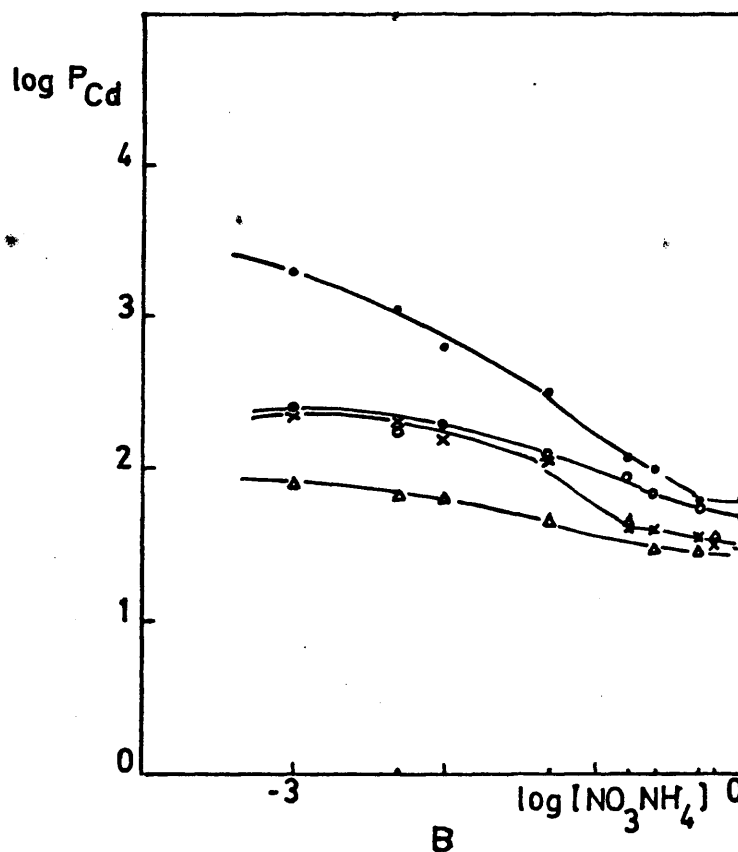
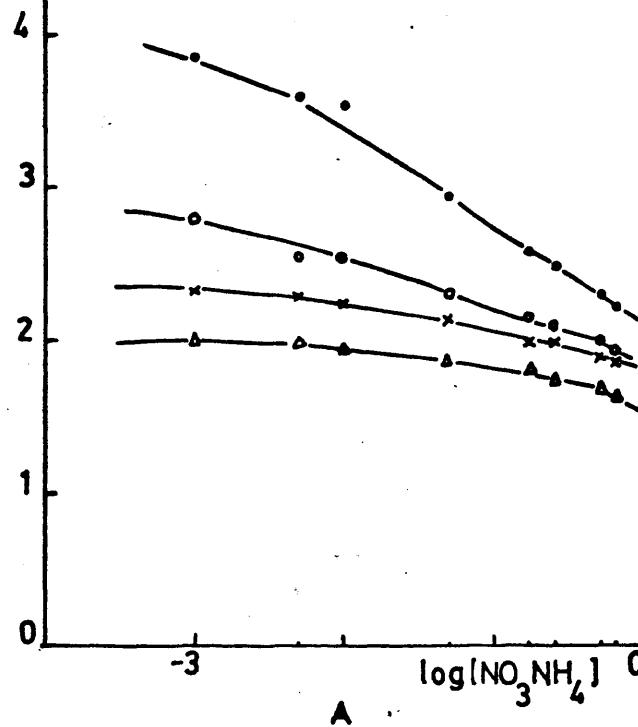


FIG.50 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A) y Cd(II) (B) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios metanólicos.

• - 0%, ○ - 20%, × - 40%, Δ - 60% metanol.

forme aumenta la concentración de metanol en disolución.

Es importante destacar el hecho de que la fijación del Zn(II) aumenta conforme disminuye la concentración de sal amónica en disolución, mientras que para el Cd(II) se aprecia un mínimo en el valor obtenido para los coeficientes de reparto cuando la concentración de NO_3NH_4 en disolución es 0.5 M.

III.6.1.3.- Sistema agua-acetona.

Hemos realizado el estudio de la influencia, en la fijación de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$, de la concentración de NO_3NH_4 en disolución. El medio empleado en esta ocasión ha sido mezclas de agua y acetona en diversas proporciones.

Los resultados que hemos obtenido - en nuestras experiencias se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 93

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución y en medios agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20%acet.	40%acet.	60%acet.
200	0.6	88	59	17
200	0.5	91	64	24
200	0.25	110	79	38
200	0.15	140	96	31
200	0.05	195	142	44
200	0.01	307	130	47
200	0.005	349	153	73
200	0.001	412	187	56

Estos resultados se han representado en la figura 51A.

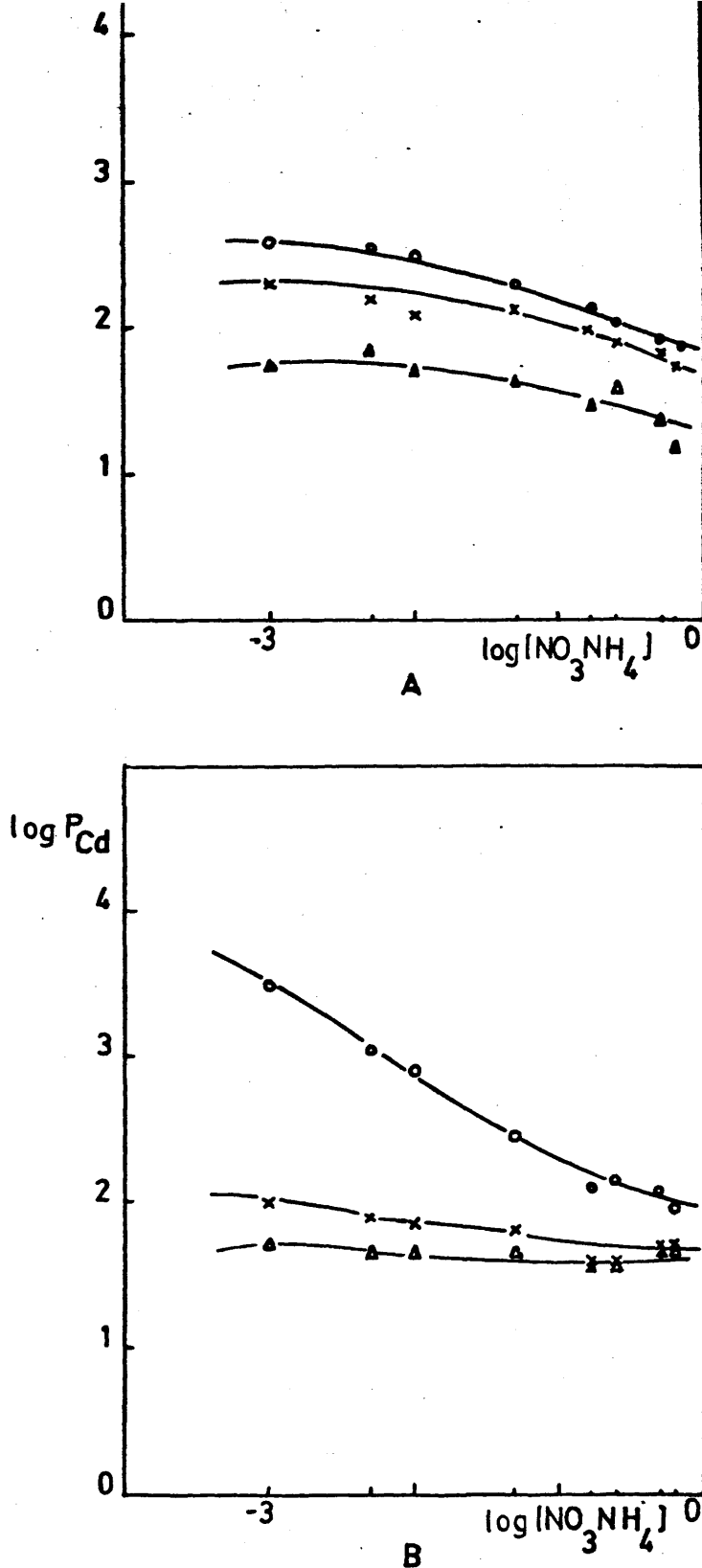


FIG.51 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A) y Cd(II) (B) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 , en medios agua-acetona.

o - 20%, x - 40%, Δ - 60% acetona.

Tabla 94

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ - tamponado.

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20%acet	40%acet	60%acet.
200	0.6	91	49	49
200	0.5	120	51	47
200	0.25	140	41	37
200	0.15	138	41	38
200	0.05	294	60	45
200	0.01	775	70	46
200	0.005	1088	76	46
200	0.001	3351	98	54

Los resultados obtenidos en nuestras experiencias han sido representados en la figura 51B.

En la figura 51 podemos apreciar -- que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto de ambos cationes son muy semejantes en todos los casos por lo que no parece sea posible separar $\text{Zn}(\text{II})$ y -- $\text{Cd}(\text{II})$ en estas condiciones.

Observamos que en el caso del $\text{Zn}(\text{II})$ la fijación decrece conforme aumenta la concentración de acetona en disolución y aumenta conforme disminuye la de NO_3NH_4 .

Para el Cd(II), sucede algo similar -
apreciándose sin embargo un mínimo en el valor obtenido
para sus coeficientes de reparto cuando la concentración
de NO_3NH_4 en disolución oscila entre 0.5 y 0.25 M para -
cualquier concentración de acetona de las estudiadas.

III.6.1.4.- Discusión de los resultados.

En las figuras 49 a 51 hemos representado los resultados obtenidos en el estudio de los -- coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) y Cd(II) -- en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución -- en mdios acuoso, agua-metanol y agua-acetona a pH 4.8 tam-- ponado.

En el caso del Zn(II) y para ambos disolventes orgánicos se observa que los valores obtenidos para sus coeficientes de reparto son mayores para -- concentraciones menores de metanol y/o acetona en disolu-- ción, y aumentan conforme disminuye la concentración de -- sal amónica en disolución, siendo máximos en el caso en -- que no exista disolvente orgánico alguno.

Para el Cd(II) sucede algo semejante cuando empleamos metanol en disolución; sin embargo, al -- tratarse de acetona, los valores máximos para la fijación se producen cuando la concentración en disolución es del 20 %.

Se observa asimismo un mínimo en la fijación del Cd(II) sobre el cambiador, para cualquier -- concentración y clase de disolvente orgánico empleado --

cuando la concentración de sal amónica en disolución oscila entre 0.5 y 0.25 M.

Es interesante también comprobar -- que los coeficientes de reparto obtenidos son mayores para el caso en que empleamos metanol como disolvente orgánico que cuando se trata de acetona.

III.6.2.- Coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)_2$, en función de la concentración de NO_3NH_4 , en mezclas formadas por agua-alcoholes y agua-acetona a pH tamponado.

En este punto comenzamos un estudio totalmente análogo al realizado con el cambiador PZr^{\pm} (en forma ácida intercambiable) con los cinco cationes.

Ya se explicó en el apartado III.2.1 la preparación del cambiador.

En esta ocasión empleamos únicamente las concentraciones del 20, 40 y 60 % de disolvente orgánico en disolución.

Trabajamos a pH 4.8 proporcionado por tampón AcH/Ac^- 1 M y preparamos series de ocho disoluciones en las que variamos la concentración de NO_3NH_4 que oscila entre los valores 0.6 y 0.001 M.

En todas nuestras experiencias la masa de $\text{PZr(NH}_4^+)_2$ empleada ha sido de 0.250 g y el volumen total de las disoluciones de 50 ml.

Los disolventes empleados han sido

metanol, etanol, propanol(1), propanol(2) y acetona y los -
resultados obtenidos se exponen en los apartados siguien
tes.

III.6.2.1.- Medio acuoso.

En el estudio realizado para la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)_2$, en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución, hemos obtenido los resultados que expónemos en las tablas 95 a 112.

En esta ocasión hemos empleado un medio de reacción totalmente acuoso.

Tabla 95

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} sobre $\text{PZr(NH}_4^+)_2$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución y a pH 4.8 tamponado.

V/m	/NH ₄ ⁺ /	P _{Zn(II)}	P _{Cd(II)}	P _{Ca(II)}	P _{Sr(II)}	P _{Ba(II)}
200	0.6	2.2x10 ³	2.5x10 ⁴	6.5x10 ²	2.0x10 ⁴	5.0x10 ³
200	0.5	2.3x10 ³	1.2x10 ⁴	1.0x10 ³	1.4x10 ⁴	---
200	0.25	4.6x10 ³	1.2x10 ⁴	1.4x10 ³	7.4x10 ³	---
200	0.15	8.4x10 ³	1.5x10 ⁴	2.2x10 ³	5.9x10 ³	---
200	0.05	2.2x10 ⁴	---	1.1x10 ⁴	4.5x10 ³	---
200	0.01	---	---	---	---	---
200	0.005	---	---	---	---	---
200	0.001	---	---	---	---	---

Estos resultados corresponden a los representados en la figura 52 y podemos apreciar que el-Ba(II) presenta unos valores de fijación muy elevados, lo que supone que prácticamente se intercambia totalmente - para todas las concentraciones de NO_3NH_4 empleadas. Sin embargo, para el Ca(II) los valores obtenidos son los menores y en el caso del Sr(II) se produce un mínimo correspondiente a una concentración 0.05 M en NO_3NH_4 , elevándose a menores concentraciones hasta producirse un intercambio total a concentraciones en NO_3NH_4 superiores a 0.01 M.

Es importante destacar que para concentraciones menores de 0.01 M en NO_3NH_4 , para todas las cationes estudiados se produce una fijación total.

Como norma general los coeficientes de reparto obtenidos son muy elevados, debido principalmente a la gran superficie de adsorción, mencionada ya para el $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$, que hace pensar en la posibilidad de que se produzcan otros fenómenos además de los de intercambio iónico.

III.6.2.2.- Sistema agua-metanol.

En estas experiencias hemos empleado como disolvente orgánico metanol en distintas proporciones, estudiando la influencia de la concentración de NO_3NH_4 en disolución sobre la fijación de los cationes.

Los resultados obtenidos en nuestras experiencias son expuestos a continuación en las tablas siguientes.

Tabla 96

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ - tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$/\text{NH}_4^{\frac{1}{2}}/$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	1.9×10^3	2.7×10^3	3.3×10^3
200	0.5	2.4×10^3	3.8×10^3	4.0×10^3
200	0.25	5.4×10^3	7.2×10^3	7.2×10^3
200	0.15	8.4×10^3	7.2×10^3	8.4×10^3
200	0.05	1.1×10^4	---	---
200	0.01	7.4×10^4	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Estos resultados se representan en la figura 53A.

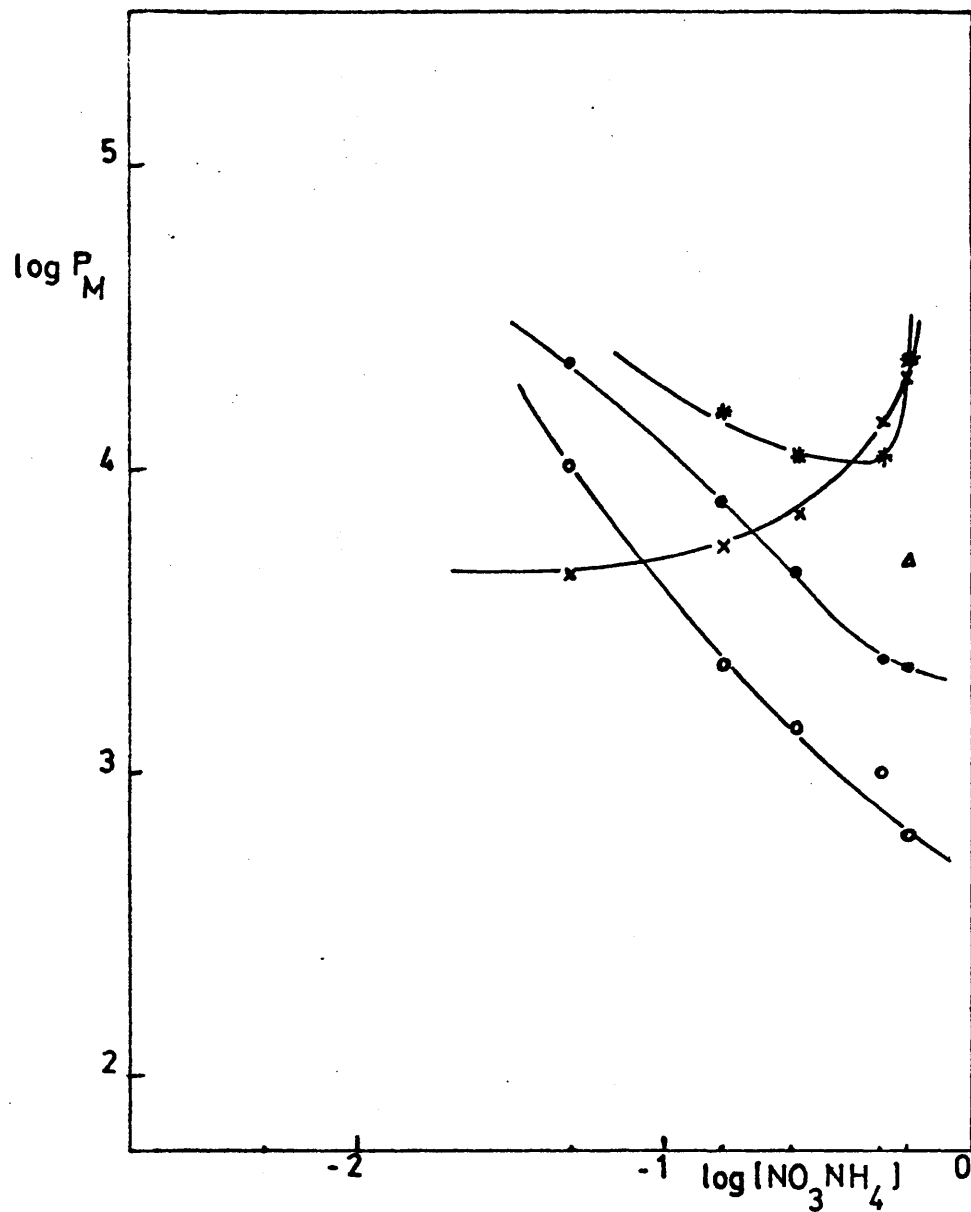


FIG.52 - Variación de la fijación de los cationes Zn^{2+} • - , Cd^{2+} * - , Ca^{2+} o - , Sr^{2+} x - y Ba^{2+} Δ - sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 .

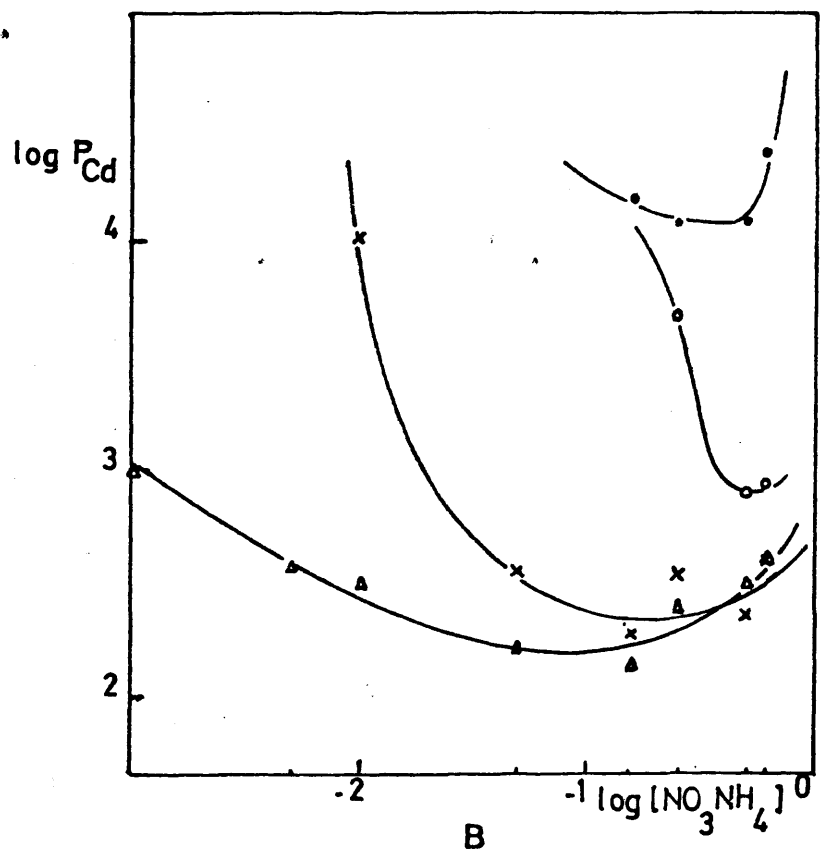
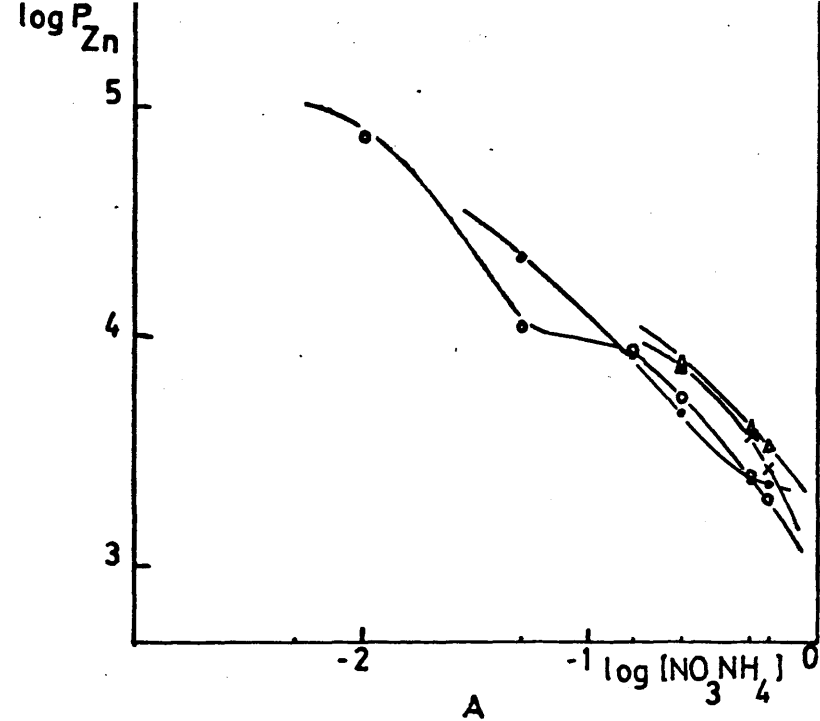


FIG.53 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A) y Cd(II) (B) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, en función de la concentración de NO_3NH_4 en medios agua-metanol.

● - 0%, ○ - 20%, × - 40% y Δ - 60% metanol

Tabla 97

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 a $\text{pH}=4.8$ -- tamponado.

P_{Cd}

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	8.5×10^2	4.0×10^2	4.0×10^2
200	0.5	7.9×10^2	2.3×10^2	3.1×10^2
200	0.25	4.8×10^3	3.4×10^2	2.4×10^2
200	0.15	2.5×10^3	1.9×10^2	1.4×10^2
200	0.05	---	3.5×10^2	1.7×10^2
200	0.01	---	1.1×10^4	3.2×10^2
200	0.005	---	---	3.7×10^2
200	0.001	---	---	1.0×10^3

Estos resultados corresponden a los representados en la figura 53B.

Tabla 98

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 a $\text{pH}=4.8$ -- tamponado.

P_{Ca}

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	6.7×10^2	5.5×10^2	2.9×10^2
200	0.5	7.0×10^2	3.9×10^2	3.2×10^2
200	0.25	1.3×10^3	1.3×10^3	5.5×10^2
200	0.15	3.1×10^3	3.0×10^3	1.4×10^3
200	0.05	3.1×10^4	3.1×10^4	3.1×10^4
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

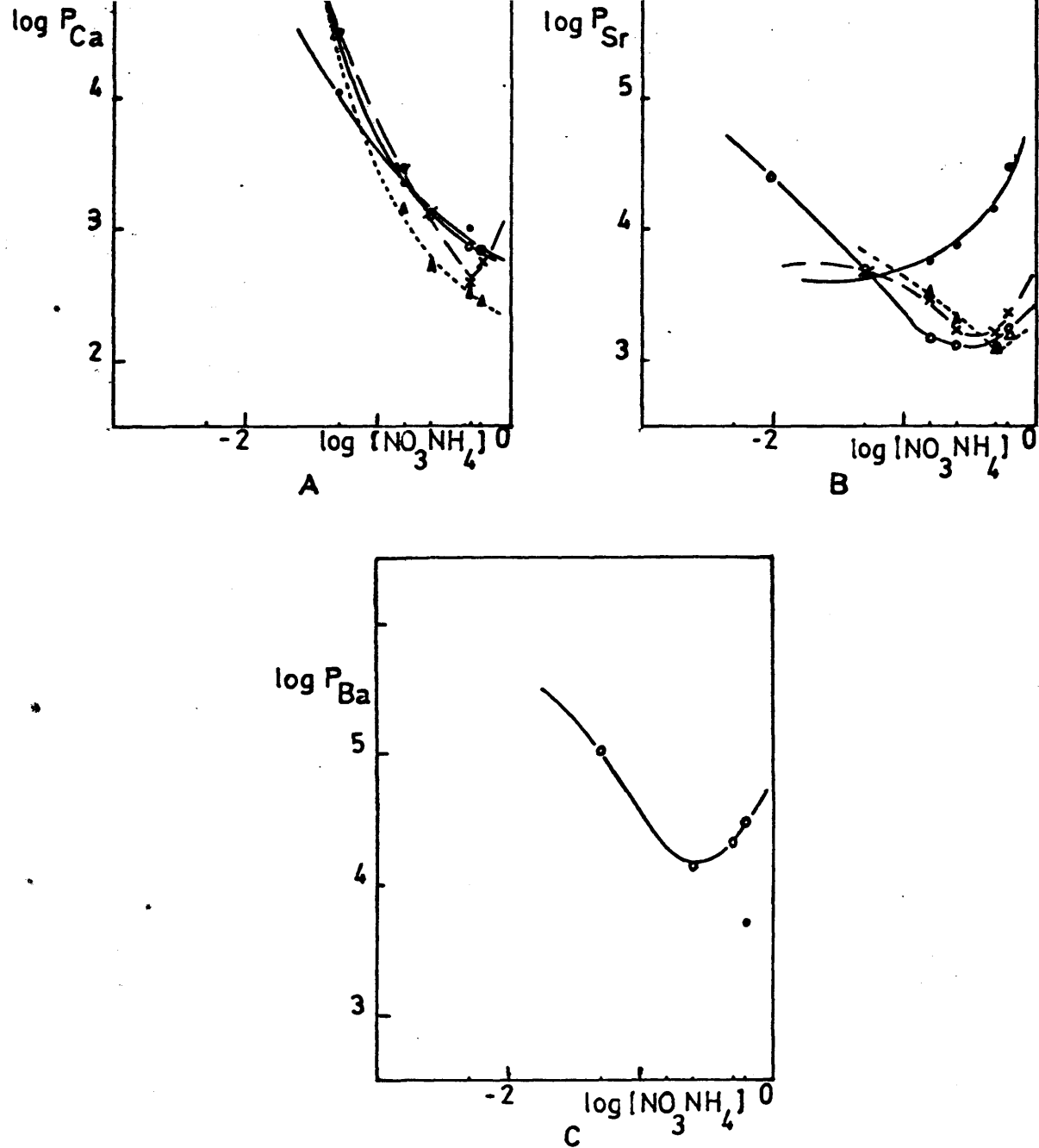


FIG.54 - Variación de la fijación de los cationes $Ca(II)$ (A), $Sr(II)$ (B) y $Ba(II)$ (C), sobre $PZr(NH_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en medios metanólicos.

• - 0%, ○ - 20%, × - 40% y Δ - 60% metanol.

Tabla 99

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 a $\text{pH}=4.8$ - tamponado..

P_{Sr}

V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	1.7×10^3	2.3×10^3	1.6×10^3
200	0.5	1.3×10^3	1.6×10^3	1.3×10^3
200	0.25	1.3×10^3	1.7×10^3	2.0×10^3
200	0.15	1.5×10^3	2.9×10^3	3.2×10^3
200	0.05	4.7×10^3	4.7×10^3	---
200	0.01	2.4×10^4	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 100

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 a $\text{pH}=4.8$ - tamponado.

P_{Ba}

V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20% met	40% met	60% met
200	0.6	3.0×10^4	---	---
200	0.5	2.1×10^4	---	---
200	0.25	1.4×10^4	---	---
200	0.15	1.0×10^5	---	---
200	0.05	---	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados de las tablas 98,99 y 100 se han representado en la figura 54 A,B y C respectivamente.

A la vista de las figuras 53 y 54 - observamos que para concentraciones de metanol del 40 y 60 % los valores de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} obtenidos, son los más bajos, mientras que para el Ba^{2+} se obtienen valores tan elevados que podemos decir que la fijación del catión sobre el cambiador es prácticamente total. Para estas mismas concentraciones de disolvente orgánico podemos establecer una escala general para los coeficientes de reparto de los cinco cationes en estudio, que podría ser $P_{\text{Cd}} < P_{\text{Ca}} < P_{\text{Sr}} < P_{\text{Zn}} < P_{\text{Ba}}$.

En el caso en que la concentración de disolvente orgánico es menor, los coeficientes de reparto de los cinco cationes se entremezclan sin poder establecer un orden relativo.

En general la fijación de los cationes es mayor para concentraciones menores de NO_3NH_4 en disolución, si bien para Cd^{2+} y Sr^{2+} se aprecian valores mínimos en el intervalo de concentraciones de 0.5M a 0.15M.

Según los resultados obtenidos podemos esperar una posible separación entre los cinco cationes, pues existen apreciables diferencias entre sus coeficientes de reparto. Sin embargo, existe un gran inconveniente, y es el que los valores obtenidos son muy elevados y no será fácil eluir los cationes de una columna cromatográfica.

III.6.2.3.- Sistema agua-etanol

Hemos llevado a cabo un estudio de la fijación de diversos cationes bivalentes sobre el cambiador $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, empleando medios formados por mezclas - de agua y etanol en distintas proporciones.

Los resultados obtenidos son expuestos en las tablas siguientes.

Tabla 101

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medio agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

V/m	/ NH_4^+ /	P_{Zn}		
		20 % et	40 % et	60 % et
200	0.6	1.3×10^3	4.4×10^2	3.2×10^2
200	0.5	1.2×10^3	2.7×10^2	6.6×10^2
200	0.25	2.7×10^3	3.0×10^2	7.3×10^2
200	0.15	2.7×10^3	6.1×10^2	6.3×10^2
200	0.05	1.1×10^4	1.5×10^3	1.1×10^3
200	0.01	---	---	3.3×10^3
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Estos resultados son los representados en la figura 55A.

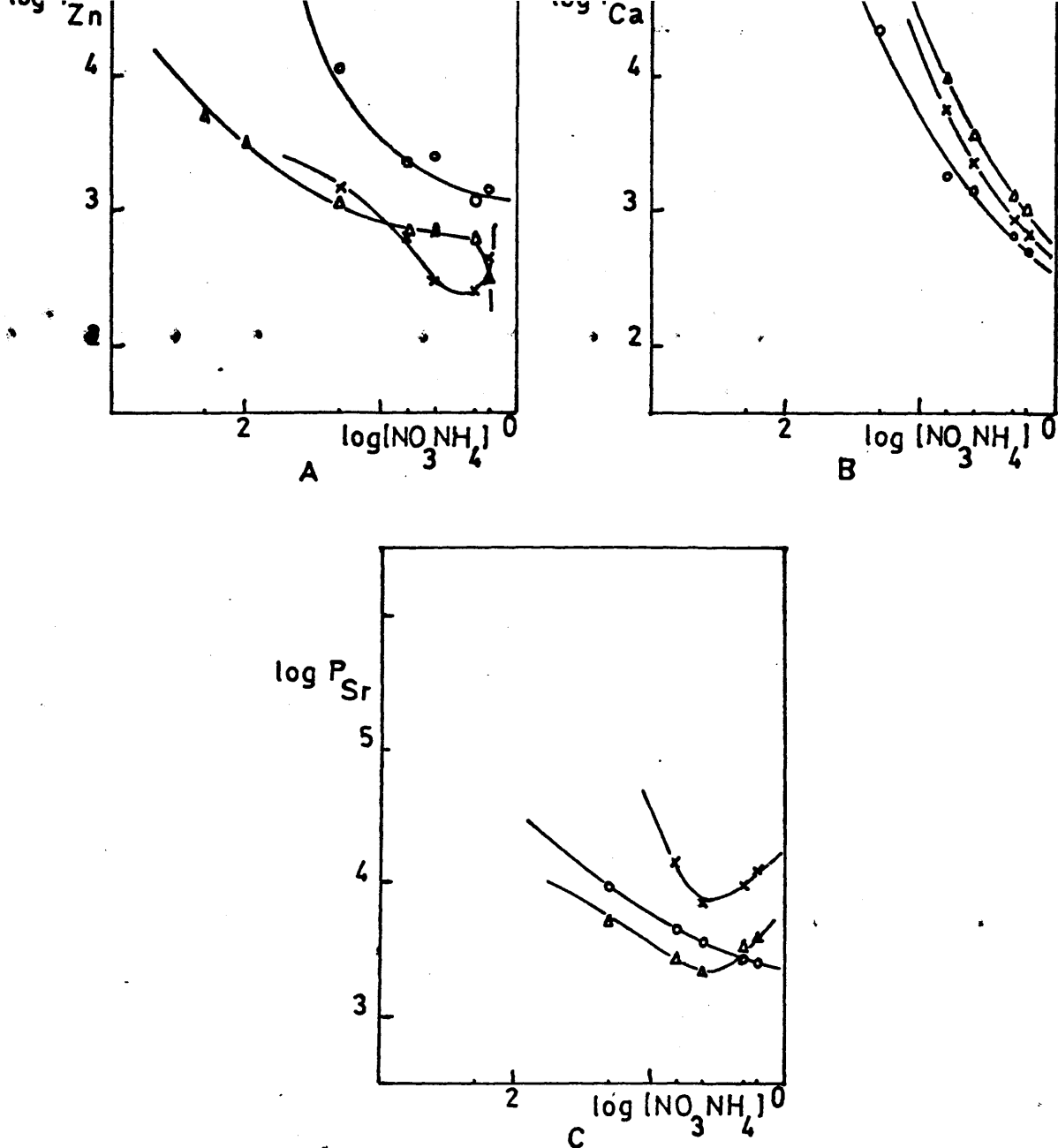


FIG.55 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A), Ca(II) (B) y Sr(II) (C), sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en medios etanólicos.

○ - 20%, x - 40% y Δ - 60% etanol.

Tabla 102

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medio agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ca}

V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20 % et	40 % et	60 % et
200	0.6	5.1×10^2	7.4×10^2	9.8×10^2
200	0.5	6.4×10^2	8.2×10^2	1.2×10^3
200	0.25	1.3×10^3	2.2×10^3	3.7×10^3
200	0.15	3.2×10^3	5.7×10^3	9.8×10^3
200	0.05	2.2×10^4	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados de la tabla precedente se han representado en la figura 55B.

Tabla 103

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medio agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Sr}

V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20 % et	40 % et	60 % et
200	0.6	2.5×10^3	1.2×10^4	3.8×10^3
200	0.5	2.6×10^3	9.5×10^3	3.4×10^3
200	0.25	3.7×10^3	7.4×10^3	2.1×10^3
200	0.15	4.7×10^3	1.4×10^4	2.7×10^3
200	0.05	9.5×10^3	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados expuestos en la tabla precedente son los representados en la figura 55C.

La fijación de los cationes Cd(II) y Ba(II) sobre el cambiador es prácticamente total en estas condiciones. Por otra parte, los coeficientes de reparto obtenidos para el Sr(II) son también muy elevados, seguidos de los del Ca(II) y Zn(II) por este orden.

Como norma general la fijación de los cationes es menor para las concentraciones mayores de NO_3NH_4 en disolución, si bien para Zn(II) y Sr(II) se producen unos mínimos en los valores de sus coeficientes de reparto cuando la concentración de NO_3NH_4 empleada oscila entre 0.5 y 0.25M y la concentración de etanol en solución es \geq al 40%.

III.6.2.4.- Sistema agua-propanol(1).

Hemos realizado un estudio totalmente análogo al expuesto en los apartados anteriores para la fijación de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$, empleando medios formados por mezclas de agua y propanol(1) en distintas proporciones,

Los resultados que hemos obtenido - se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 104

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre -- $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$, en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(1), a pH=4.8 tamponado.

P_{Zn}

V/m	/NH ₄ ⁺ /	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.6	4.4×10^2	4.9×10^3	4.9×10^3
200	0.5	5.3×10^2	4.4×10^3	7.4×10^3
200	0.25	9.2×10^2	6.3×10^3	1.1×10^4
200	0.15	1.5×10^3	2.3×10^4	---
200	0.05	1.5×10^4	---	---
200	0.01	1.5×10^4	---	---
200	0.005	4.6×10^4	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 105

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(1) a pH=4.8 tamponado.

P_{Ca}

V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.6	5.3×10^2	7.9×10^2	6.4×10^2
200	0.5	6.1×10^2	1.1×10^3	7.7×10^2
200	0.25	1.2×10^3	2.0×10^3	1.5×10^3
200	0.15	1.5×10^3	2.5×10^3	2.4×10^3
200	0.05	1.8×10^4	3.1×10^4	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 106

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(1) a pH=4.8 tamponado.

P_{Sr}

V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.6	3.0×10^2	5.9×10^3	2.5×10^3
200	0.5	4.7×10^3	4.5×10^3	2.3×10^3
200	0.25	2.4×10^3	2.4×10^3	2.0×10^3
200	0.15	3.5×10^3	2.9×10^3	3.7×10^3
200	0.05	5.0×10^3	1.2×10^4	1.1×10^4
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

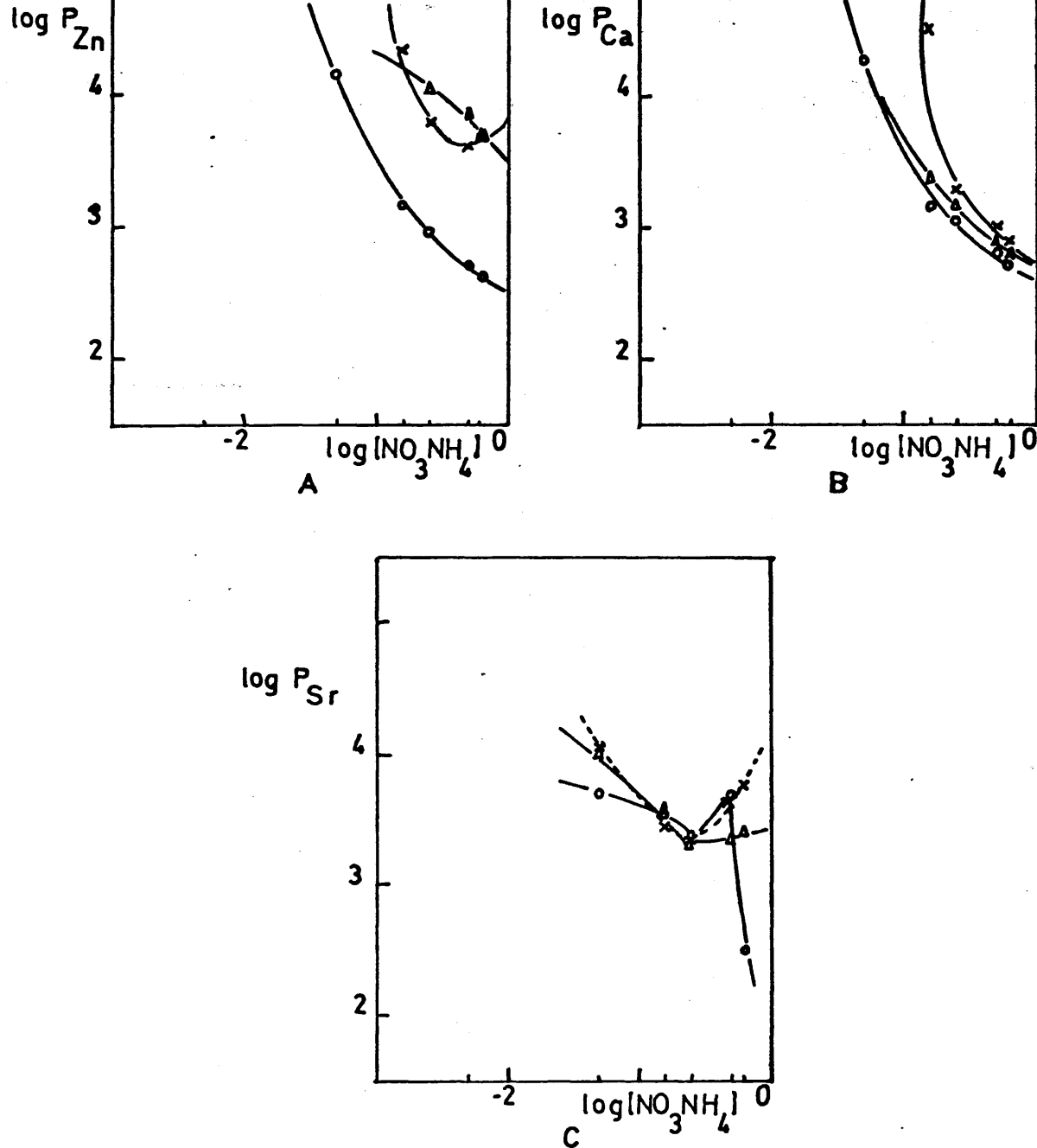


FIG.56 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A), Ca(II) (B) y Sr(II) (C) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(1).
 ○ - 20%, x - 40% y Δ - 60% propanol(1).

Los resultados expuestos en las tres tablas precedentes corresponden a los representados en la figura 56.

Los coeficientes de reparto obtenidos para los cationes Cd(II) y Ba(II) y cualquier concentración de propanol(1) en disolución, son tan elevados -- que no podemos asignarles un valor finito. Es decir, el intercambio entre los cationes en estudio y la forma NH_4^+ - intercambiabile del cambiador es prácticamente total.

Cuando la concentración de propanol-1 en disolución es del 20% los valores de los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II) , Ca(II) y Sr(II) se entremezclan por lo que no parece posible conseguir una separación en columna cromatográfica entre ellos.

Es norma general que la fijación de los cationes aumente en razón inversa a la concentración de NO_3NH_4 en disolución, y para un mismo valor en esa concentración aumenta con el % de disolvente orgánico.

Asimismo, se observa que cuando la concentración de NO_3NH_4 es menor o igual a 0.01M, la fijación de los tres cationes sobre el cambiador es total.

En la figura 56C correspondiente a la representación de los coeficientes de reparto del Sr^{2+}

en función de la concentración de NO_3NH_4 en disolución -
se aprecia que para todas las concentraciones de propa -
nol-1 empleadas se produce un mínimo en la fijación del -
 Sr^{2+} cuando en disolución tenemos una concentración 0.25M
en NO_3NH_4 .

III.6.2.5.- Sistema agua-propanol(2).

En estas experiencias empleamos mezclas de agua y propanol-2 en distintas proporciones como medio en el estudio de los equilibrios de intercambio de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) sobre el cambiador $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_2$.

Los resultados que hemos obtenido son los expuestos en las siguientes tablas.

Tabla 107

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn(II) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_2$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medio agua-propanol(2) a pH=4.8 tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.6	2.1×10^3	5.9×10^2	9.1×10^3
200	0.5	2.5×10^3	5.2×10^2	7.4×10^3
200	0.25	7.0×10^2	8.6×10^2	9.1×10^3
200	0.15	1.1×10^3	1.1×10^3	9.1×10^3
200	0.05	2.7×10^3	3.3×10^3	---
200	0.01	6.3×10^3	1.5×10^4	---
200	0.005	1.5×10^4	9.1×10^3	---
200	0.001	1.5×10^4	---	---

Tabla 108

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(2) a pH=4.8 tamponado.

P_{Ca}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-2	40% prop-2	60%prop-2
200	0.6	6.4×10^2	1.0×10^3	1.6×10^3
200	0.5	7.7×10^2	1.4×10^3	2.2×10^3
200	0.25	1.8×10^3	3.5×10^3	5.3×10^3
200	0.15	2.7×10^3	7.1×10^3	1.4×10^4
200	0.05	1.8×10^4	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 109

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(2) a pH=4.8 tamponado.

P_{Sr}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.6	4.5×10^3	4.5×10^3	1.4×10^4
200	0.5	2.2×10^3	5.0×10^3	6.7×10^3
200	0.25	2.0×10^3	4.7×10^3	3.4×10^3
200	0.15	4.2×10^3	4.7×10^3	7.4×10^3
200	0.05	2.0×10^4	1.4×10^4	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

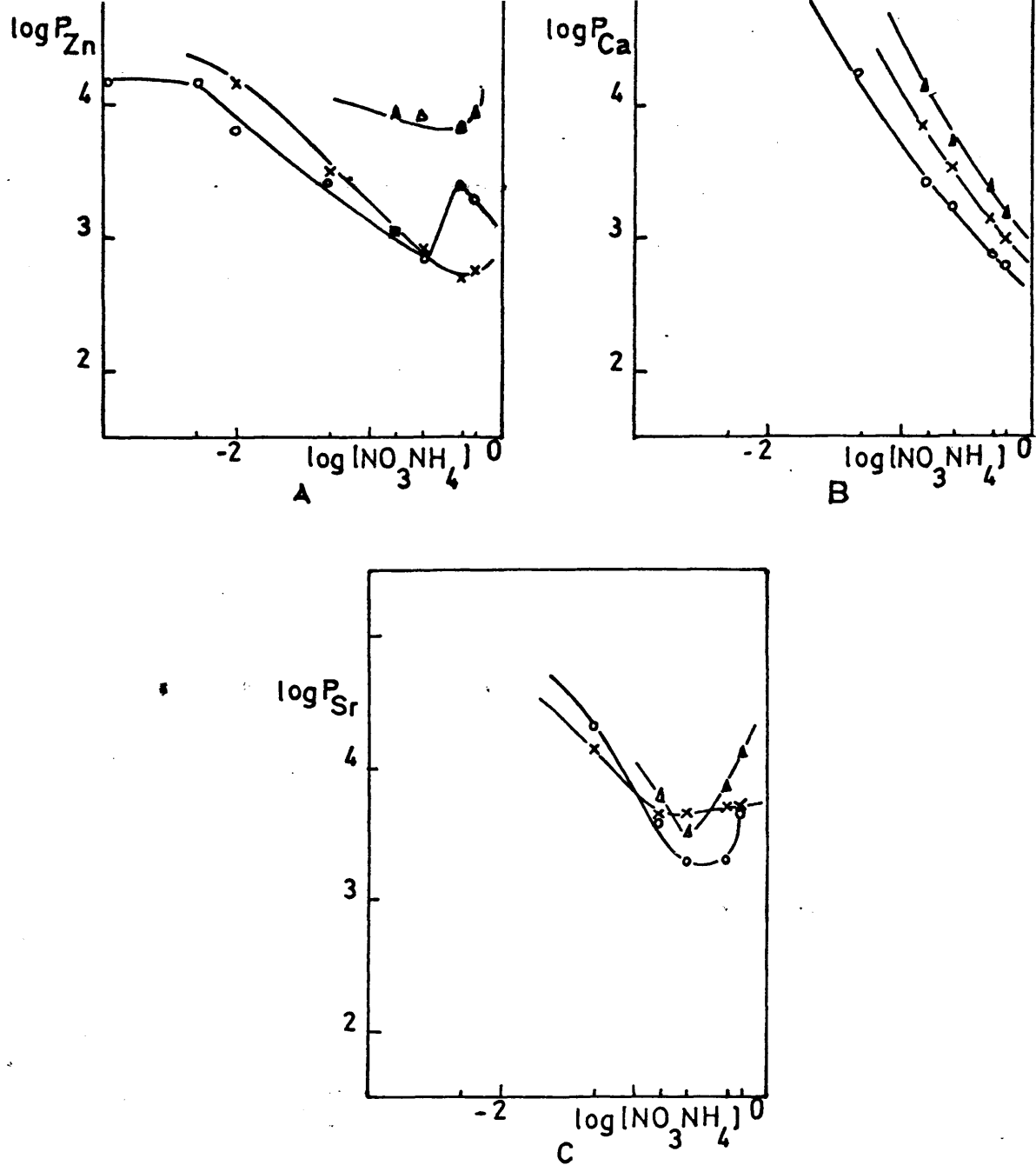


FIG.57 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (A), Ca(II) (B) y Sr(II) (C) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol(2).
 o - 20%, x - 40%, Δ - 60% propanol-2.

Los resultados expuestos en las tablas precedentes han sido representados en la figura 57.

Al igual que en ocasiones anteriores la fijación de los cationes Cd(II) y Ba(II) sobre -- el $\text{PZr(NH}_4^+\text{)}^{\frac{1}{2}}$ es prácticamente total, no pudiendo, por tanto, asignar un valor numérico finito a sus coeficientes -- de reparto.

Respecto a los otros tres cationes -- en estudio se aprecia un aumento en sus coeficientes de reparto conforme aumenta la proporción de disolvente orgánico en disolución, a la vez que disminuyen para concentraciones elevadas de NO_3NH_4 .

De forma análoga a lo observado para otros disolventes orgánicos cuando se trata de Sr(II) se produce un mínimo en su fijación cuando la concentración de NO_3NH_4 en disolución oscila alrededor de 0.25M.

En general, podríamos establecer -- una escala de valores aproximada en que los coeficientes de reparto de los cinco cationes estudiados se ajustarían al siguiente esquema: $\text{P}_{\text{Ca(II)}} < \text{P}_{\text{Zn(II)}} < \text{P}_{\text{Sr(II)}} < \text{P}_{\text{Cd(II)}} \approx \text{P}_{\text{Ba(II)}}$

III.6.2.6.- Sistema agua-acetona.

En las tablas siguientes se exponen los coeficientes de reparto obtenidos para varios cationes bivalentes empleando el cambiador $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_2^{\pm}$ en medios formados por mezclas de agua y acetona en distintas proporciones.

Tabla 110

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_2^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Zn}

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.6	4.3×10^3	3.4×10^3	3.8×10^3
200	0.5	5.0×10^3	3.4×10^3	6.0×10^3
200	0.25	1.0×10^4	7.4×10^4	4.0×10^3
200	0.15	1.7×10^4	---	---
200	0.05	---	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 111

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ca}

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.6	2.7×10^2	5.9×10^2	6.8×10^2
200	0.5	2.9×10^2	7.4×10^2	9.0×10^2
200	0.25	8.7×10^2	1.7×10^3	2.2×10^3
200	0.15	1.6×10^3	4.2×10^3	1.6×10^3
200	0.05	1.4×10^4	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 112

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Sr}

V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.6	1.1×10^3	1.4×10^3	1.6×10^3
200	0.5	1.5×10^3	1.3×10^3	1.7×10^3
200	0.25	1.5×10^3	1.9×10^3	3.5×10^3
200	0.15	2.2×10^3	2.8×10^3	---
200	0.05	1.6×10^4	2.2×10^4	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

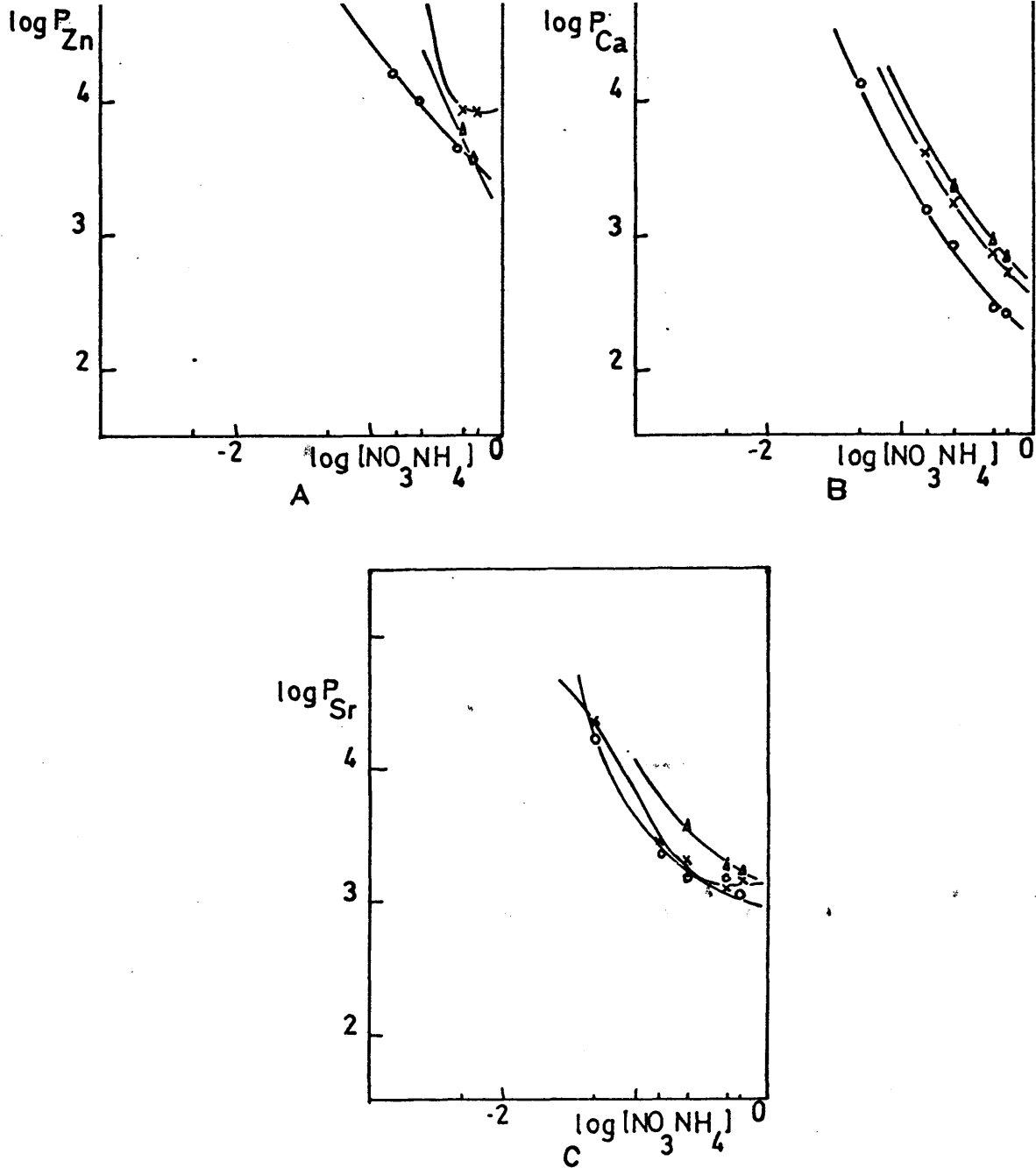


FIG.58 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II) (Δ), Ca(II) (B) y Sr(II) (C) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-acetona.
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% acetona.

Los resultados que hemos expuesto - en las tres últimas tablas han sido representados en la- figura 58.

Lo primero a destacar es el inter- cambio prácticamente total entre los cationes Cd(II) y Ba(II) y el grupo NH_4^+ intercambiable del cambiador, como consecuencia, también, de su gran afinidad debido a su elevado peso atómico.

En general, como en los estudios rea- lizados con alcoholés, los valores de los coe^leficientes de reparto de los restantes cationes estudiados aumentan -- conforme aumenta la concentración de acetona en disolu- ción y son igualmente más elevados para concentraciones- menores de NO_3NH_4 en solución.

Podríamos establecer una escala de valores para los coeficientes de reparto obtenidos que - correspondería a $P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Zn(II)}}$.

III.6.2.7.- Estudio comparativo de la variación de los coeficientes de reparto de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en función de la concentración de NO_3NH_4 sobre $PZr(NH_4)^{\frac{1}{2}}$, a distintas proporciones de disolvente orgánico.

En las figuras 59 a 63 hemos representado la variación de los coeficientes de reparto de los cinco cationes estudiados en función de la concentración de NO_3NH_4 en solución, en medios formados por agua y metanol, etanol, propanol-1, propanol-2 y acetona en distintas proporciones.

El estudio realizado empleando mezclas agua-metanol al 20, 40 y 60% en volumen se ha representado en la figura 59. Se observa que, en los tres casos, la fijación del $Ba(II)$ es superior a la de los otros cuatro cationes. Las mayores diferencias entre los coeficientes de reparto de los cinco cationes se producen cuando las concentraciones de NO_3NH_4 son 0.6 y 0.5M para un 20% de metanol en solución, mientras que para un 40 y 60% estas diferencias se acentúan cuando disminuye la concentración de NO_3NH_4 . En general, parece probable conseguir separaciones entre los cationes si bien será difícil su elución en columna cromatográfica dado el elevado valor obtenido para los coeficientes de reparto, lo cual se pue

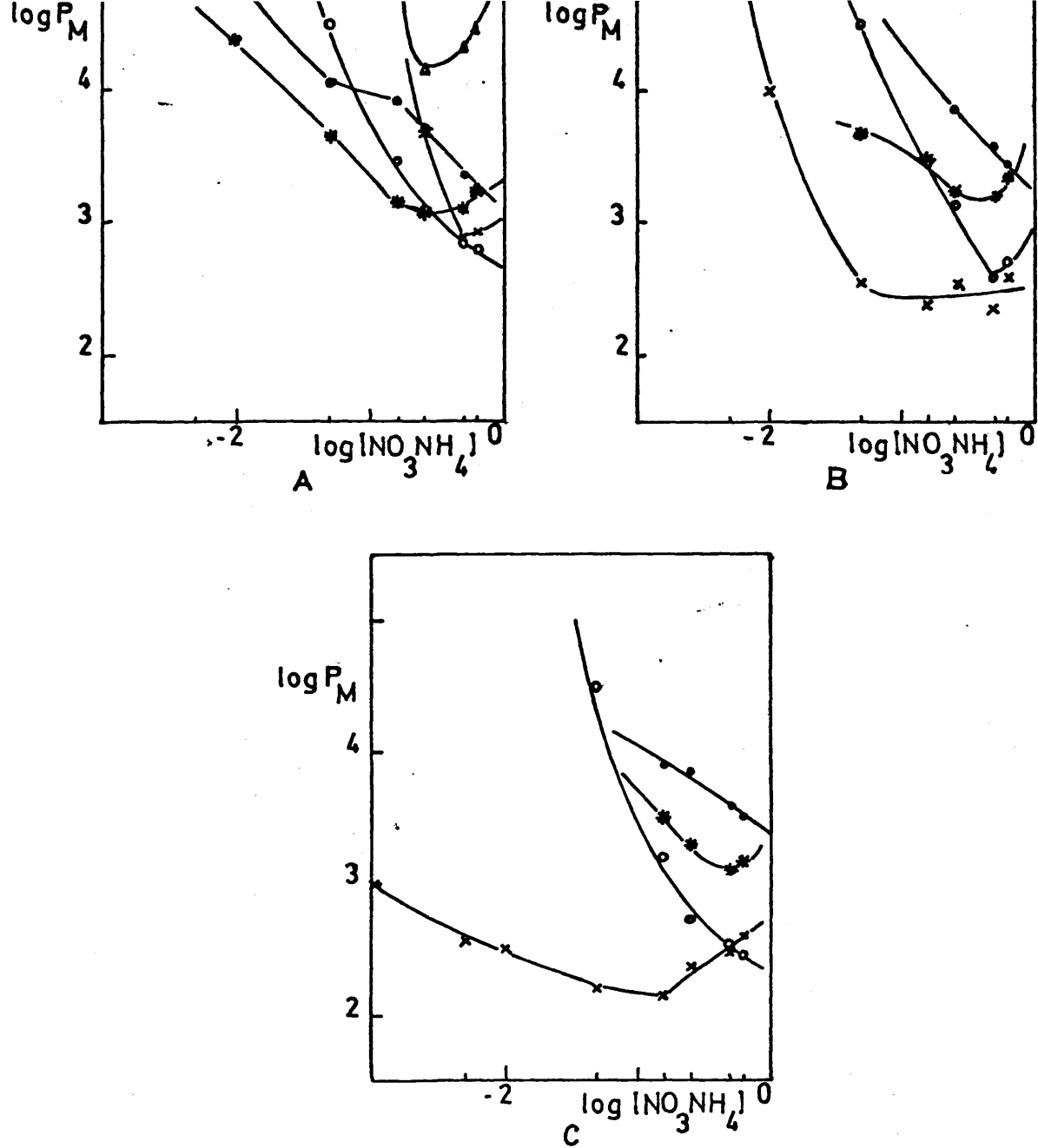


FIG.59 - Variación de $\log P_M^{2+}$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en medios agua-metanol: A-20%, B-40% y C-60%.

• - Zn^{2+} , x - Cd^{2+} , o - Ca^{2+} , * - Sr^{2+} y Δ - Ba^{2+}

de paliar con un gran volumen de eluyente, si conviene, -- aún en perjuicio de conseguir picos netos o disminuyendo la masa del cambiador en forma considerable.

En la figura 60 hemos representado la variación de la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios formados por agua-etanol en las proporciones 20, 40 y 60%. Se observa que, en los tres casos, la fijación de Cd^{2+} y Ba^{2+} es la más elevada, no obteniéndose valores finitos para sus coeficientes de reparto, en parte debido a que el peso atómico de estos dos cationes es muy elevado y la afinidad del cambiador por ellos será también muy elevada. En general las mayores diferencias de fijación para Ca^{2+} , Sr^{2+} y Zn^{2+} se producen cuando la concentración de NO_3NH_4 en solución es 0.6 y 0.5M. Parece probable conseguir separaciones entre estos tres cationes, si bien con idénticas limitaciones que en el caso en que empleamos metanol como disolvente orgánico.

El estudio comparativo de los coeficientes de reparto de Zn(II) , Ca(II) , Cd(II) , Sr(II) y Ba(II) cuando empleamos como medio mezclas formadas por agua y propanol-1 al 20, 40 y 60%, ha sido representado en la figura 61. Se aprecia que la mayor fijación corresponde a los cationes Cd^{2+} y Ba^{2+} para los que no se obtienen valores finitos de sus coeficientes de reparto. Cuando la concentración de propanol-1 es del 60% parece probable --

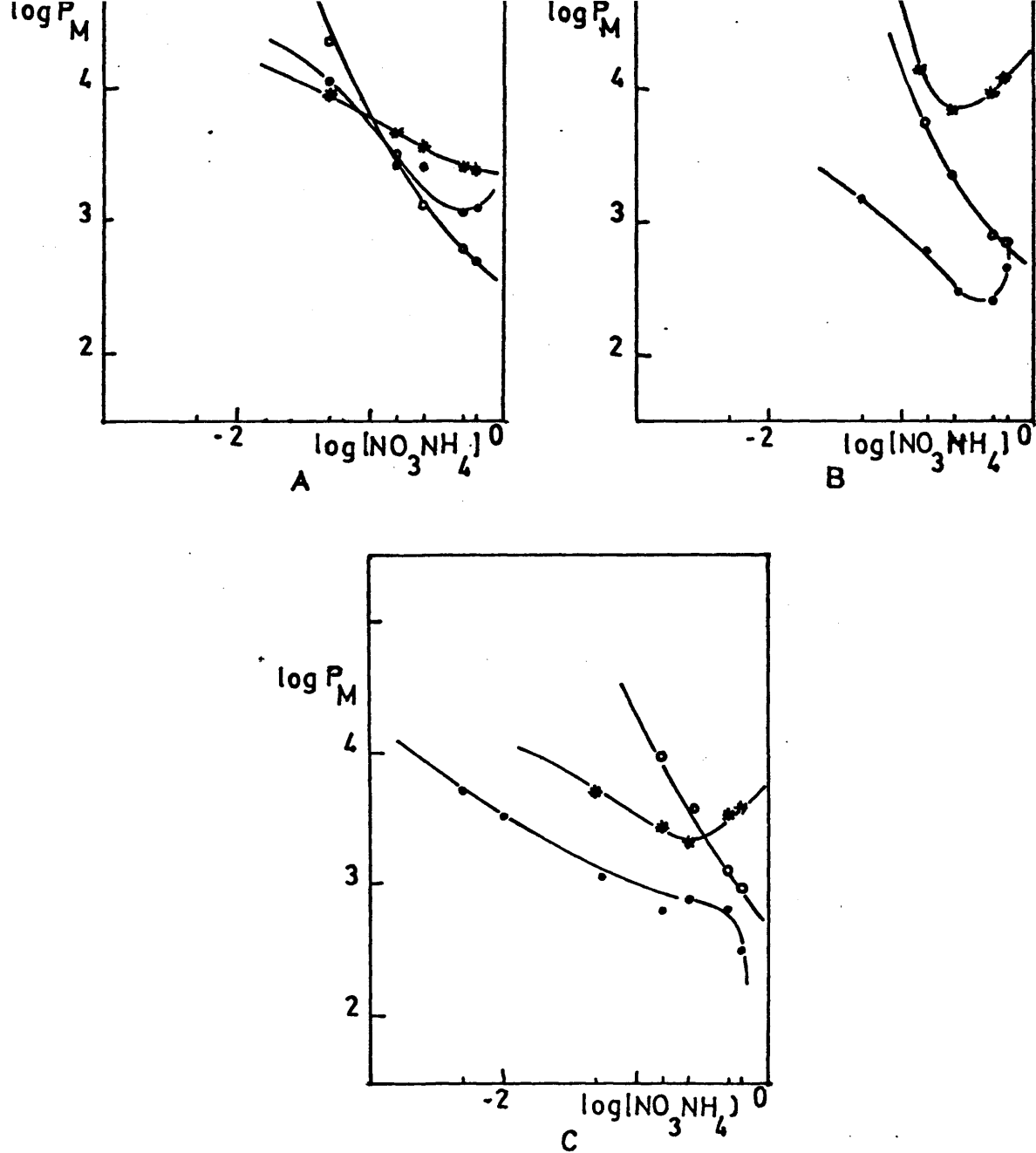


FIG.60 Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de NO_3NH_4 en medios agua-etanol: A-20%, B-40% y C-60%.
 \bullet - Zn^{2+} , \circ - Ca^{2+} y $*$ - Sr^{2+} .

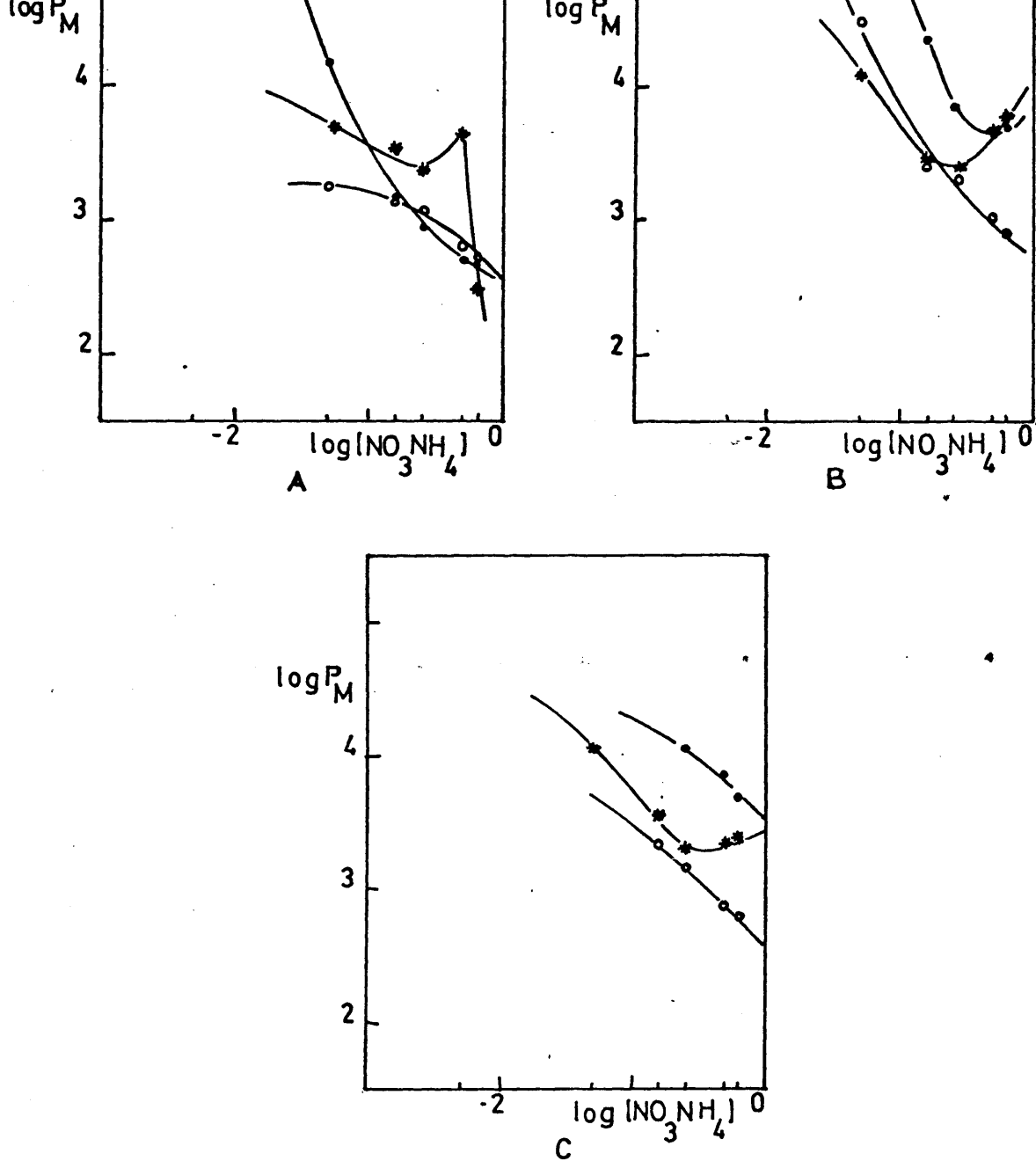


FIG.61 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medios agua-propanol-1: A-20%, B-40% y C-60%.
 • - Zn^{2+} , o - Ca^{2+} y * - Sr^{2+} .

conseguir separaciones entre los cationes Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} , sobre todo cuando la concentración de NO_3NH_4 es elevada, 0.6 y 0.5M.

La figura 62 corresponde al estudio comparativo de la fijación de los distintos cationes en función de la concentración de NO_3NH_4 en solución en medios formados por agua-propanol(2) al 20, 40 y 60%. En los tres casos los coeficientes de reparto de Cd^{2+} y Ba^{2+} son tan elevados que no se obtienen valores finitos para ellos. En general las curvas obtenidas se entrecruzan de forma que no se obtienen diferencias apreciables en la fijación de los cationes Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} por lo que no parece probable conseguir buenas separaciones entre ellos. Asimismo se observa que la fijación de los tres cationes se hace muy elevada cuando la concentración de NO_3NH_4 es igual o menor a 0.05M.

Por último, en la figura 63 se representa un estudio comparativo análogo cuando empleamos en solución acetona en las proporciones 20, 40 y 60%. Se aprecia que los cationes más fijados por el cambiador son Cd^{2+} y Ba^{2+} . Respecto a los otros tres cationes estudiados el Ca^{2+} es el que se fija con menor intensidad, siguiendo Sr^{2+} y Zn^{2+} por este orden. Cuando la concentración de NO_3NH_4 en solución es menor o igual a 0.15M, la fijación de los tres cationes es tan elevada que no se obtienen valores finitos para sus coeficientes de reparto. Parece

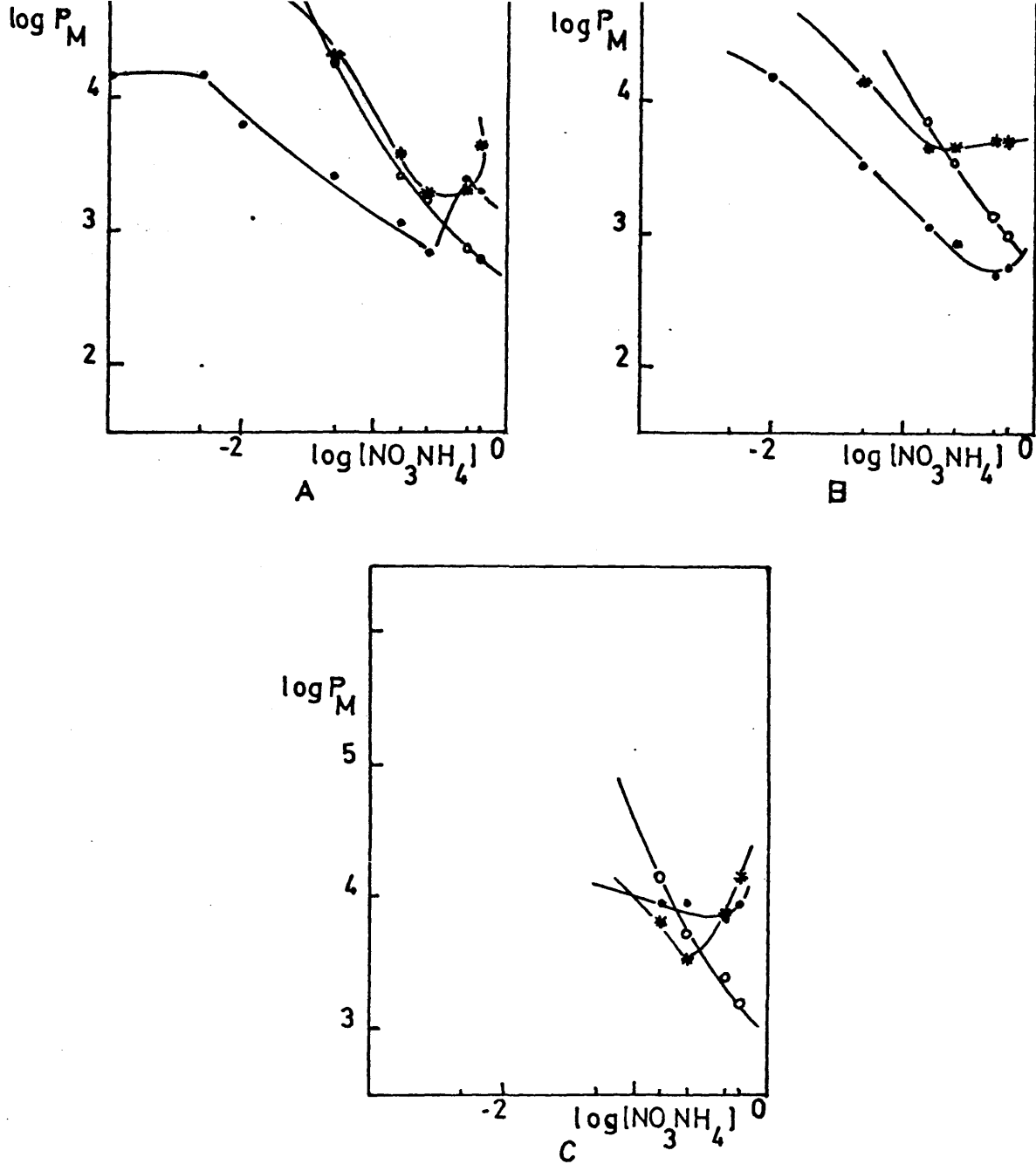


FIG.62 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de NO_3NH_4 y en medio agua-propanol-2: A-20%, B-40% y C-60%.

• - Zn^{2+} , o - Ca^{2+} y * - Sr^{2+} .

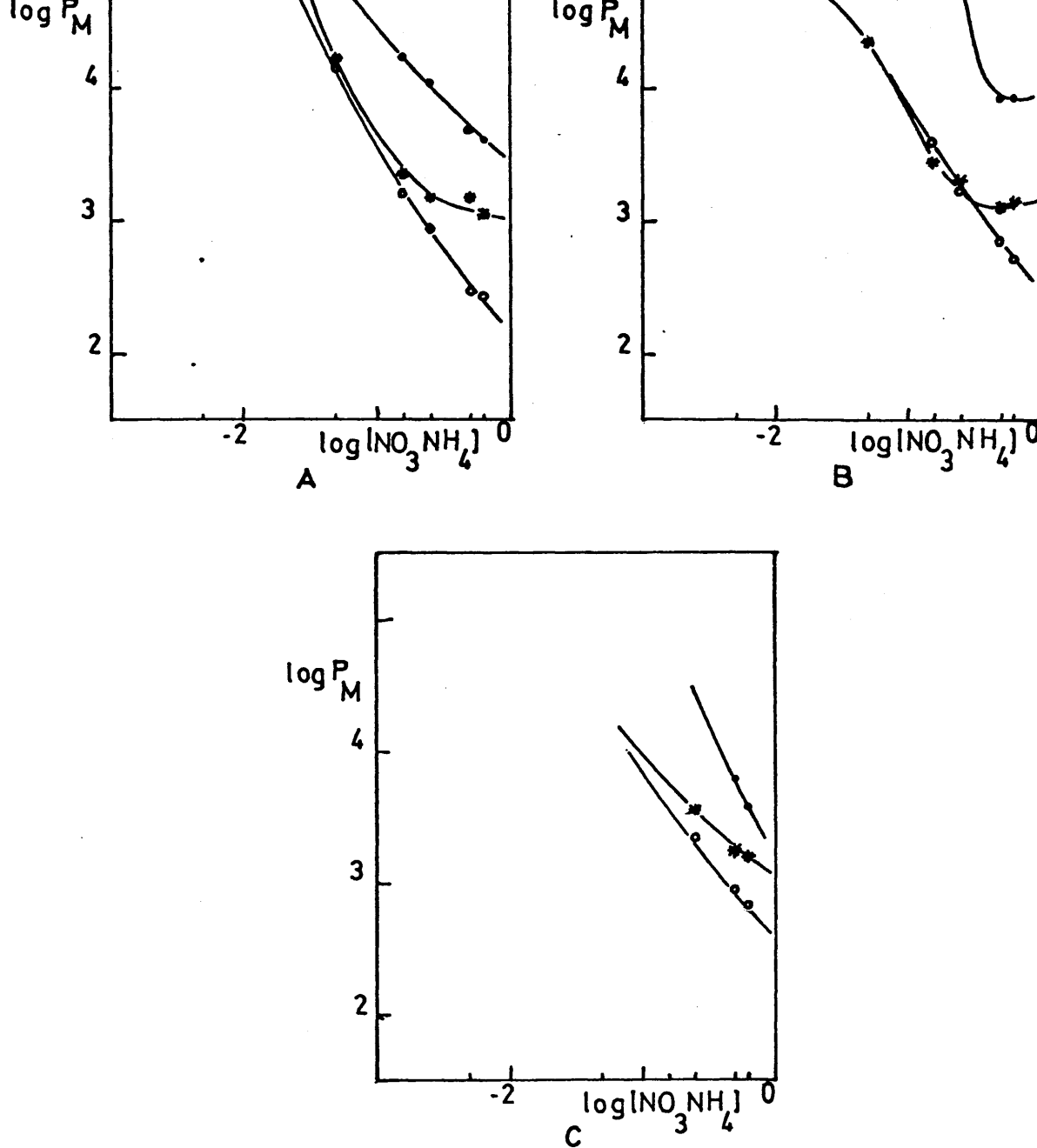


FIG.63- Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de $NO_3 NH_4$ en medio agua-acetona: A-20%, B-40% y C-60%.

• - Zn^{2+} , o - Ca^{2+} y * - Sr^{2+} .

probable, en definitiva, que para concentraciones de NO_3NH_4 de 0.6 y 0.5M se consigan separaciones de los tres cationes, si bien con las limitaciones ya mencionadas en este mismo apartado.

Hemos llevado a cabo el estudio de la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre el cambiador fosfato de circonio en forma amónica intercambiable, obtenido por precipitación cinéticamente controlada. Empleamos medios semiacuosos formados por mezclas de agua y etanol, metanol, propanol-1, propanol-2 y acetona, añadiendo NO_3NH_4 en la solución a fin de comprobar su efecto sobre los coeficientes de reparto de los cationes. Dado que los valores obtenidos, cuando no se emplean sales amónicas en solución, son muy elevados, interesa rebajar la fijación de los cationes empleando complejantes de uno o varios de los cationes.

Sin embargo, en el caso de Cd^{2+} y Ba^{2+} el objetivo no se cumple ni aún parcialmente, pues los valores de los coeficientes de reparto obtenidos, para cualquier disolvente orgánico, en cualquier proporción son tan elevados que no se les puede asignar un valor finito, pudiéndose decir que el intercambio es prácticamente total.

En el caso de los otros tres cationes, Zn^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} , se observa que, como tónica general, los valores para la fijación del Ca^{2+} son los menores y

los más elevados para el Zn^{2+} quedando en una zona intermedia los obtenidos para el Sr^{2+} .

Es importante señalar que, casi en todos los casos, los valores obtenidos para los coeficientes de reparto del Sr^{2+} pasan por un mínimo para concentraciones de NO_3NH_4 comprendidas entre 0.5 y 0.15 M.

Como norma general los coeficientes de reparto obtenidos son más elevados conforme aumenta la concentración de disolvente orgánico, sea cual sea el empleado, y conforme disminuye la de NO_3NH_4 en solución, destacando el que para concentraciones menores o iguales a 0.01M en NO_3NH_4 los coeficientes de reparto son tan elevados que hace suponer un total intercambio entre el catión en estudio y el NH_4^+ del cambiador.

Podríamos pensar que empleando NO_3NH_4 en solución sería posible al menos una separación conjunta de varios cationes por elución en columna cromatográfica. Así, observamos algunas diferencias notables entre los valores obtenidos para los coeficientes de reparto; sin embargo, dado que en general son muy elevados para los cinco cationes, aunque existan diferencias notables entre ellos, al pasarlos por una columna cromatográfica será muy difícil su elución pues se fijarán mucho sobre el cambiador, y necesitaríamos un eluyente que tuviera mucha más afinidad por el catión que el propio cambiador, o un volumen de eluyente muy elevado.

III.6.3.- Coefficientes de reparto de los cationes $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$, $Sr(II)$ y $Ba(II)$ sobre $PZr(NH_4^+)_2$, en función de la concentración de INH_4 , en mezclas formadas por agua-alcoholes y agua-acetona a pH tamponado.

Hemos realizado un estudio sobre coeficientes de reparto, análogo al que hicimos empleando NO_3NH_4 en solución.

Los disolventes orgánicos utilizados son los mismos empleados en ocasiones anteriores, es decir, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona. Las concentraciones son siempre del 20, 40 y 60 % en volumen en disolución.

El medio se tampona a pH 4.8 aproximadamente, con $AcH/AcNa$ 1M y añadimos INH_4 del que variamos su concentración en un rango semejante al empleado para NO_3NH_4 , siendo en esta ocasión 0.5 , 0.25 , 0.1 , 0.05, 0.025 , 0.01 , 0.005 y 0.001M.

A la vista de los valores de los pK de formación de los distintos yoduros de los cationes que empleamos en nuestras experiencias, parece que mediando la circunstancia de la variación de la constante dieléctrica

se obtendrían valores menores en la fijación del Cd(II), sobre todo (453).

Una vez alcanzado el equilibrio valoramos complexométricamente el catión que queda en solución. Debido a la interferencia por el color del yodo que se forma en las soluciones más concentradas, es preciso -- añadir unas gotas de $S_2O_3Na_2$ previamente a la adición -- del indicador NET.

Los resultados que hemos obtenido -- en nuestro estudio se exponen en los apartados siguientes.

III.6.3.1.- Sistema agua-metanol.

Hemos estudiado la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) sobre el cambiador $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 en solución. El medio empleado en esta ocasión está formado por mezclas de agua y metanol en distintas proporciones.

Los resultados que hemos obtenido se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 113

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 en medios --- agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

V/m	/ NH_4^+ /	P_{Zn}		
		20% met	40% met	60% met
200	0.5	1.0×10^3	1.1×10^3	2.8×10^3
200	0.25	2.0×10^3	1.8×10^3	2.2×10^3
200	0.1	3.6×10^3	3.6×10^3	3.6×10^3
200	0.05	5.5×10^3	4.4×10^3	5.5×10^3
200	0.025	7.4×10^3	2.7×10^3	7.4×10^3
200	0.01	2.3×10^4	7.4×10^3	1.5×10^4
200	0.005	---	2.3×10^4	1.5×10^4
200	0.001	---	---	---

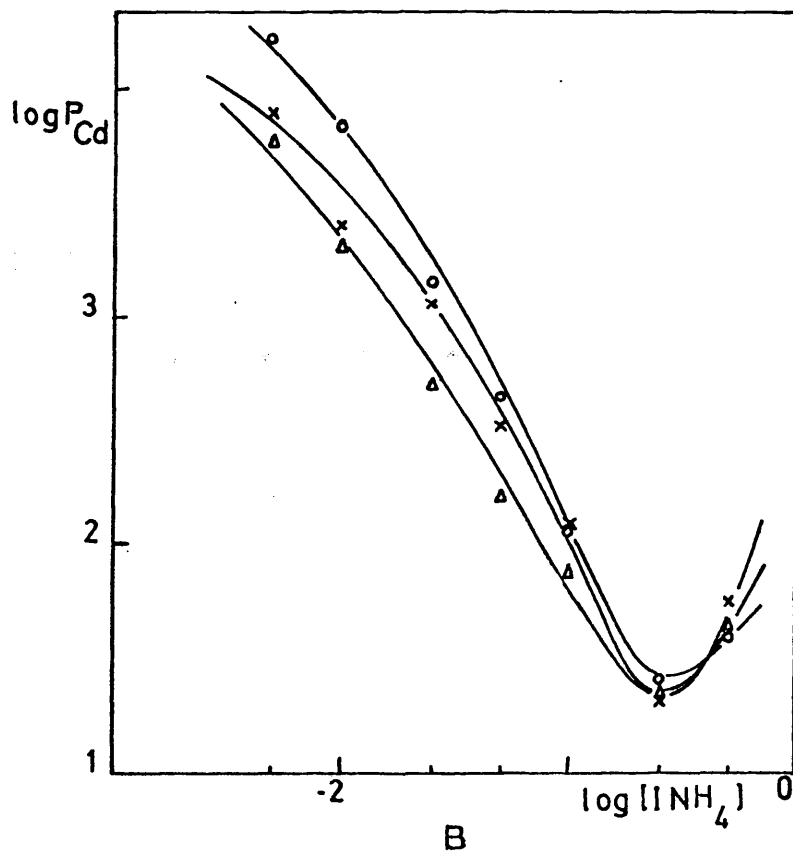
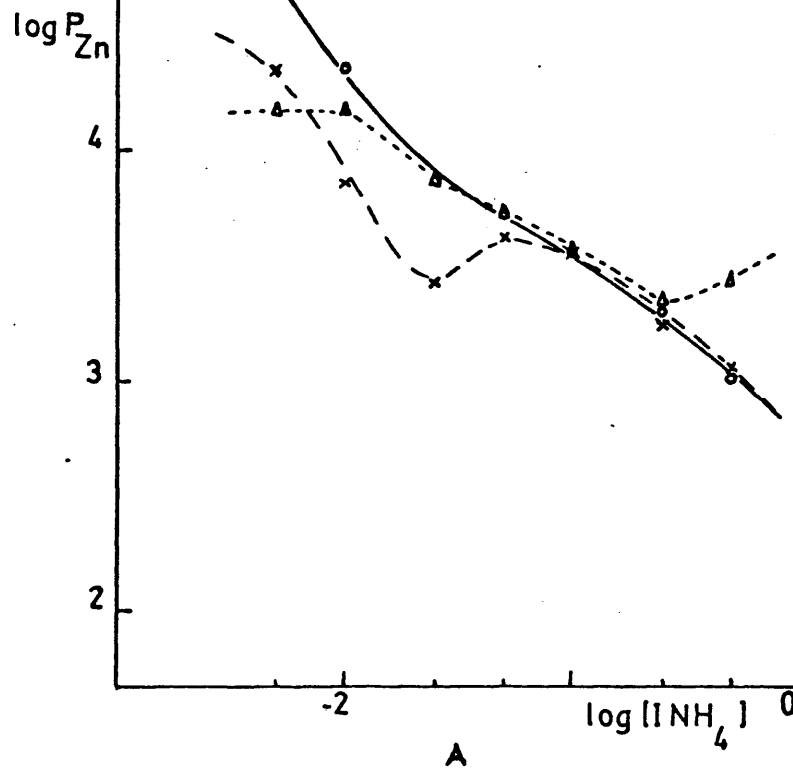


FIG.64 - Variación de la fijación de los cationes $Zn(II)$ (A) y $Cd(II)$ (B) sobre $PZr(NH_4^+)^{\pm}$, en función de la concentración de INH_4^+ , en medios agua-metanol.
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% metanol.

Tabla 114

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado

P_{Cd}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% met	40% met	60% met
200	0.5	39	55	45
200	0.25	26	21	22
200	0.1	1.1×10^2	1.2×10^2	73
200	0.05	4.4×10^2	3.3×10^2	1.7×10^2
200	0.025	1.4×10^3	1.1×10^3	4.9×10^2
200	0.01	6.9×10^3	2.6×10^3	2.0×10^3
200	0.005	1.6×10^4	8.1×10^3	6.0×10^3
200	0.001	---	1.6×10^4	6.9×10^3

Los resultados expuestos en las dos tablas precedentes se han representado en la figura 64

Tabla 115

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado

P_{Ca}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% met	40% met	60% met
200	0.5	2.6×10^2	2.7×10^2	2.8×10^2
200	0.25	4.2×10^2	4.6×10^2	4.6×10^2
200	0.1	1.0×10^3	1.1×10^3	1.1×10^3
200	0.05	2.2×10^3	2.1×10^3	2.2×10^3
200	0.025	4.4×10^4	---	---
200	0.01	2.2×10^4	---	---
200	0.005	4.4×10^4	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 116

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Sr}				
V/m	$/\text{NH}_4^{\frac{1}{2}}/$	20% met	40% met	60% met
200	0.5	4.8×10^2	4.1×10^2	3.1×10^2
200	0.25	3.2×10^2	3.3×10^2	3.4×10^2
200	0.1	5.5×10^2	5.8×10^2	6.0×10^2
200	0.05	1.1×10^3	1.2×10^3	1.1×10^3
200	0.025	3.0×10^3	2.8×10^3	3.5×10^3
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 117

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-metanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ba}				
V/m	$/\text{NH}_4^{\frac{1}{2}}/$	20% met	40% met	60% met
200	0.5	1.2×10^3	1.3×10^3	1.5×10^3
200	0.25	1.6×10^3	1.8×10^3	1.9×10^3
200	0.1	3.6×10^3	2.6×10^3	2.1×10^3
200	0.05	4.2×10^4	1.0×10^4	5.8×10^3
200	0.025	4.2×10^4	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados de las tres últimas tablas se representan en la figura 65

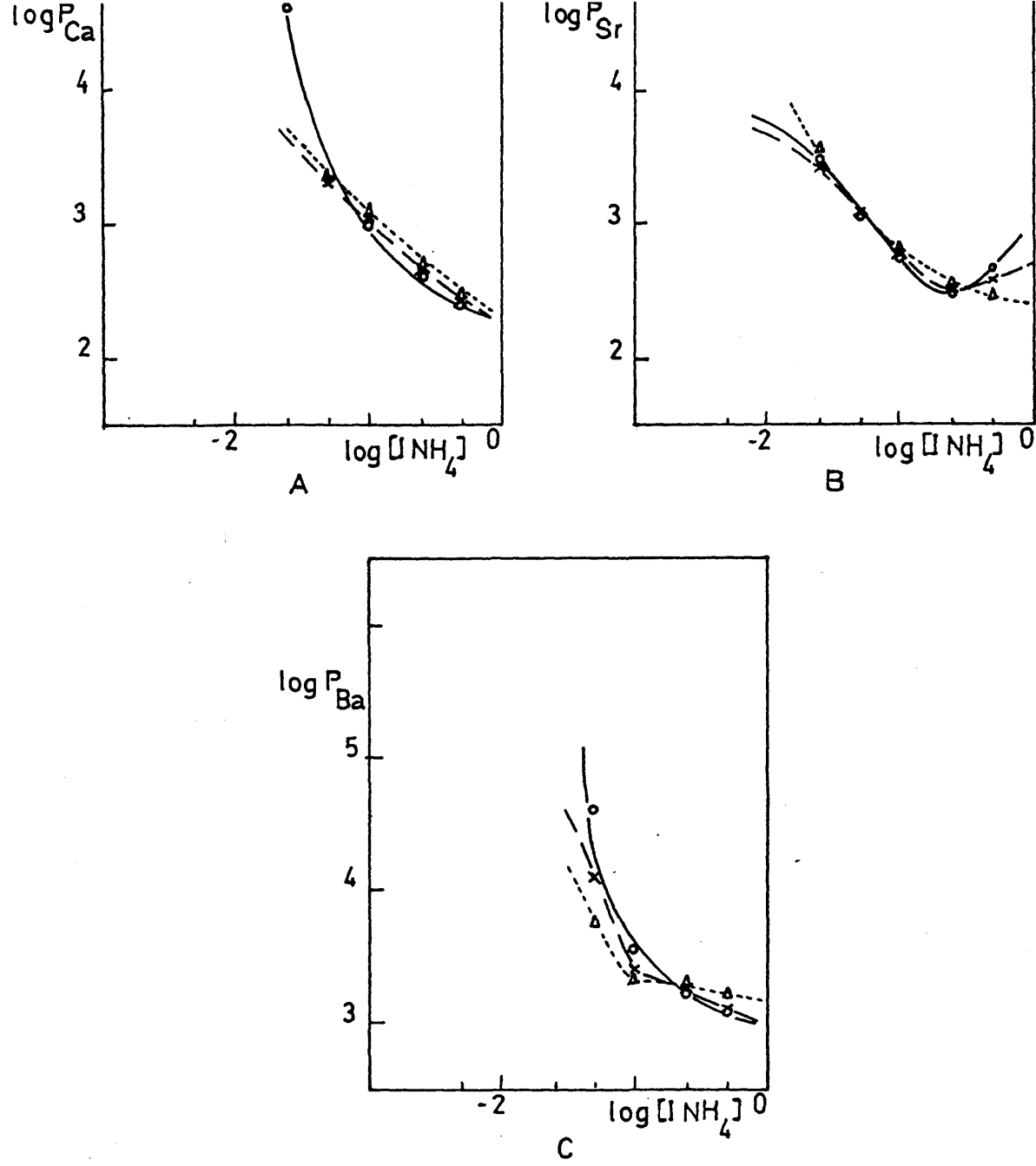


FIG.65 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II)(A), Sr(II)(B) y Ba(II)(C) sobre $--PZr(NH_4^+)^{\frac{3}{2}}$, en función de la concentración de INH_4 y en medios agua-metanol.

o - 20%, x - 40% y Δ - 60% metanol.

A la vista de los resultados obtenidos es importante destatar que con el empleo de INH_4 en disolución cabía preveer una disminución de los coeficientes de reparto en el caso de los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} por formación de los complejos yodurados, pero sobre todo en el caso del Cd^{2+} . Sin embargo, vemos que realmente para el Cd^{2+} los coeficientes de reparto disminuyen considerablemente, pero también disminuyen los de los demás cationes, aunque para el Zn^{2+} el descenso sea menos acusado de lo esperado. Se puede explicar por la gran afinidad de Zn^{2+} por PO_4^{3-} para formar $(\text{PO}_4)_2\text{Zn}_3$ de $\text{Ps}=10^{-32}$ (453), mientras que Ca^{2+} puede formar otros compuestos insolubles y los demás cationes estudiados no forman ningún tipo de complejos con el PO_4^{3-} .

Estableciendo una escala de valores aproximada, podemos observar que la secuencia que se obtiene para todas las concentraciones de metanol empleadas es $P_{\text{Cd(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$.

La fijación de los cationes aumenta, en general, con la concentración de metanol y es mayor para concentraciones más pequeñas de INH_4 en solución.

Se observa que cuando la concentración, de INH_4 es 0.25M, se produce un mínimo muy acusado en los valores de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} . Algo semejante sucede para el Sr^{2+} , aunque el mínimo es -

menos acusado.

Un hecho importante también, es el - que para el Cd^{2+} , aunque disminuya la concentración de INH_4 en solución, siempre obtenemos valores finitos, elevados, para la fijación del catión sobre el cambiador, mientras - que para los demás cationes, en estudio, a partir de una - concentración 0.025M y hacia valores menores, se produce, en general, un intercambio prácticamente total entre el - catión y la forma NH_4^+ intercambiable del cambiador, por - lo que no se obtienen valores numéricos finitos, en muchas ocasiones, para los coeficientes de reparto.

A la vista de todo lo expuesto parece posible realizar al menos la separación en columna -- cromatográfica del Cd^{2+} respecto a los demás cationes, -- cuando la concentración de INH_4 es 0.25M en solución. Podríamos suponer que sería mejor emplear INH_4 más concentrado, pues se formaría con mayor facilidad el complejo - yodurado de Cd^{2+} . Sin embargo, los resultados no concuerdan con esa idea, debido probablemente a la fuerza iónica del medio en uno y otro caso.

III.6.3.2.- Sistema agua-etanol.

Realizado el estudio de la variación de los coeficientes de reparto de los cinco cationes mencionados a lo largo de los apartados anteriores, en función de la concentración de INH_4^+ , empleando medios formados, en esta ocasión, por mezclas de agua y etanol al 20, 40 y 60% en volumen, exponemos en las tablas siguientes los resultados experimentales obtenidos.

Tabla 118

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4^+ y en medios agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20 % et	40 % et	60 % et
200	0.5	1.3×10^3	1.1×10^3	---
200	0.25	1.9×10^3	1.9×10^3	2.8×10^3
200	0.1	2.7×10^3	2.7×10^3	7.0×10^2
200	0.05	6.2×10^3	4.9×10^3	6.3×10^2
200	0.025	9.0×10^3	9.0×10^3	1.8×10^3
200	0.01	---	1.5×10^4	1.1×10^4
200	0.005	---	---	1.1×10^4
200	0.001	---	---	1.1×10^4

Tabla 119

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Cd}				
V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20 % et	40 % et	60 % et
200	0.5	57	70	105
200	0.25	32	36	30
200	0.1	2.2×10^2	1.2×10^2	47
200	0.05	1.9×10^3	7.0×10^2	2.1×10^2
200	0.025	1.2×10^4	8.1×10^3	1.2×10^3
200	0.01	---	---	6.0×10^3
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados expuestos en las dos tablas precedentes se han representado en la figura 66.

Tabla 120

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ca}				
V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20 % et	40 % et	60 % et
200	0.5	2.6×10^2	3.1×10^2	2.6×10^2
200	0.25	4.9×10^2	5.6×10^2	4.6×10^2
200	0.1	9.6×10^2	1.5×10^3	1.6×10^3
200	0.05	2.7×10^3	4.7×10^3	4.7×10^3
200	0.025	---	1.4×10^4	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

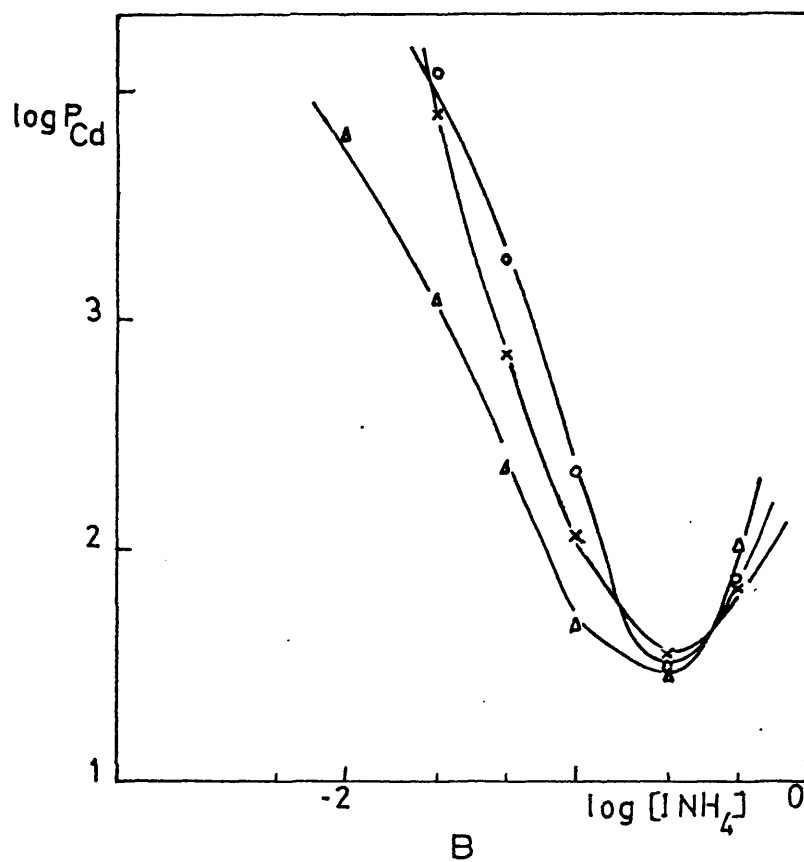
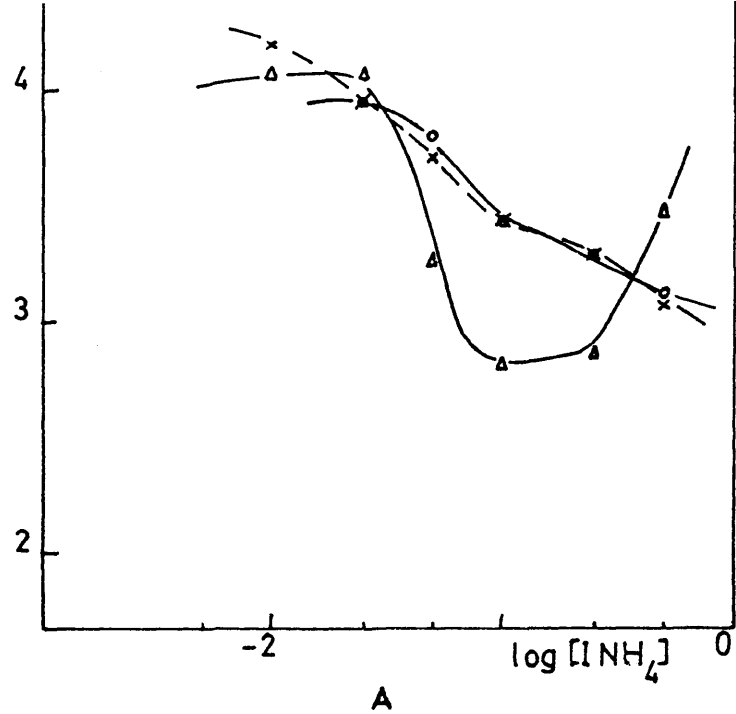


FIG.66 - Variación de la fijación de los cationes $Zn(II)$ (A) y $Cd(II)$ (B) sobre $PZr(NH_4^+)^{\pm}$, en función de la concentración de INH_4^+ y en medios agua-etanol
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% etanol.

Tabla 121

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

V/m	/ NH_4^+ /	P_{Sr}		
		20 % et	40 % et	60 % et
200	0.5	3.1×10^2	3.6×10^2	4.5×10^2
200	0.25	3.8×10^2	4.6×10^2	6.0×10^2
200	0.1	6.5×10^2	9.6×10^2	1.4×10^3
200	0.05	1.7×10^3	2.7×10^3	4.2×10^3
200	0.025	5.2×10^3	9.6×10^3	4.8×10^4
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 122

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-etanol a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

V/m	/ NH_4^+ /	P_{Ba}		
		20 % et	40 % et	60 % et
200	0.5	1.6×10^3	2.4×10^3	5.8×10^3
200	0.25	2.0×10^3	2.0×10^3	2.3×10^3
200	0.1	4.5×10^3	1.4×10^4	---
200	0.05	---	---	---
200	0.025	---	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados de las tres últimas-
tablas corresponden a los representados en la figura 67

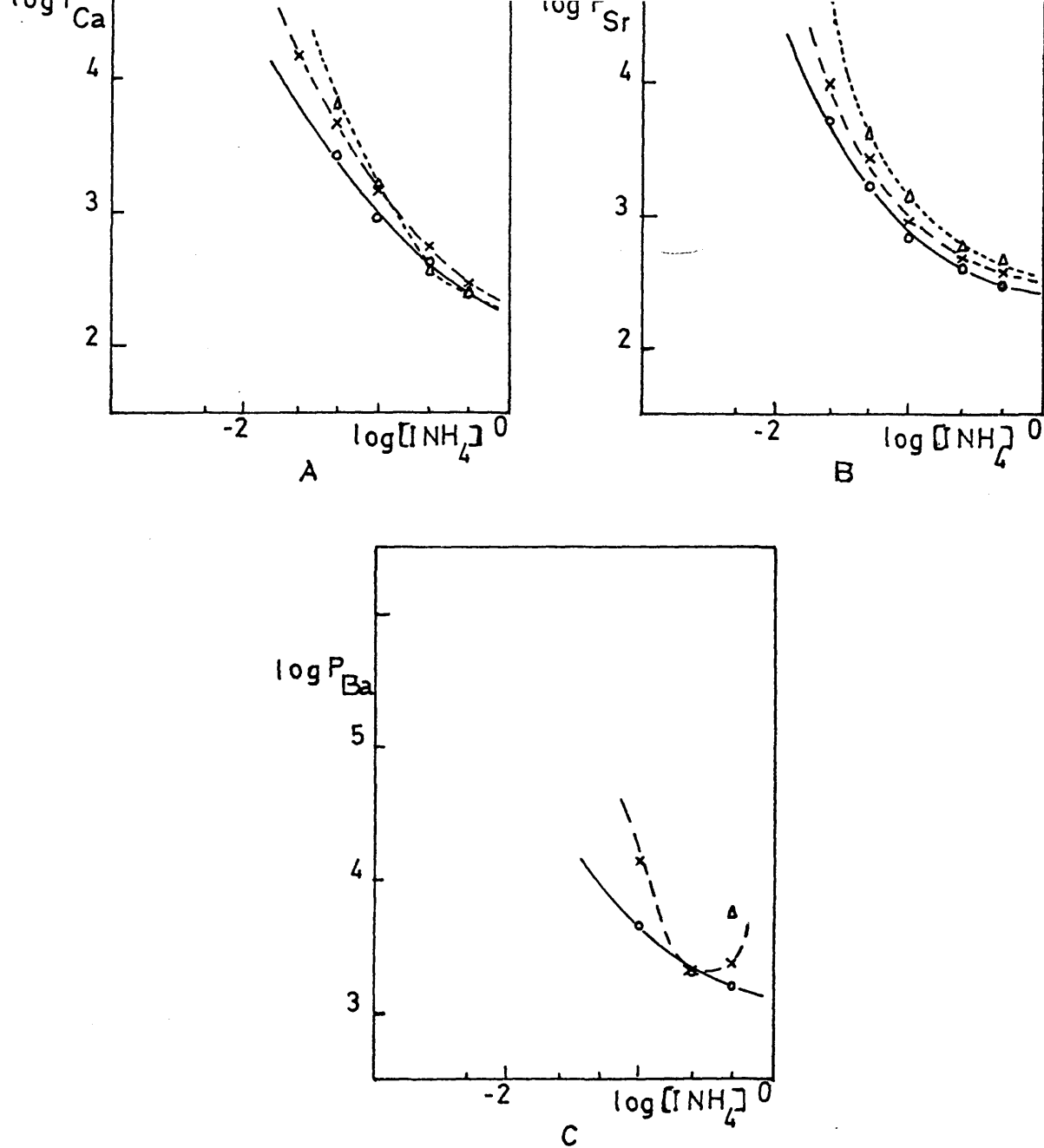


FIG.67 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II)(A), Sr(II)(B) y Ba(II)(C) sobre $PZr(NH_4^+)_2$ en función de la concentración de NH_4^+ y en medios agua-etanol.
o- 20%, x- 40% y Δ - 60% etanol.

Se observa que los resultados obtenidos son semejantes a los expuestos en el apartado anterior, siendo importante destacar que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto son, en general, algo más elevados.

Al igual que cuando empleamos metanol como disolvente orgánico, podemos establecer una escala de valores para la fijación de los cinco cationes y que sería: $P_{Cd(II)} < P_{Ca(II)} < P_{Sr(II)} < P_{Zn(II)} < P_{Ba(II)}$.

Como norma general los coeficientes de reparto aumentan con la concentración de etanol en disolución y conforme disminuye la de INH_4 en ella.

Cuando la concentración de INH_4 es 0.25M se produce un mínimo en la fijación del $Cd(II)$, lo que hace lógico suponer una posible separación de este catión, respecto a los otros cuatro estudiados, por elución en columna cromatográfica en esas condiciones.

Es importante destacar que los coeficientes de reparto obtenidos para el $Ba(II)$ siguen siendo muy elevados como en los casos anteriormente estudiados.

En general, para concentraciones de INH_4 iguales o menores a 0.025M en disolución, la fija

ción de todos los cationes es prácticamente total, no obteniéndose, por tanto, valores numéricos finitos para sus coeficientes de reparto.

III.6.3.3.- Sistema agua-propanol(1)

En el estudio de la fijación de los cationes $Zn(II)$ y $Cd(II)$ y alcalinotérreos sobre el cambiador en forma NH_4^+ intercambiable, realizado en medios formados por mezclas de agua y propanol-1 en distintas proporciones, hemos obtenido los resultados que exponemos a continuación en las tablas siguientes.

Tabla 123

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $PZr(NH_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios agua-propanol(1) a $pH=4.8$ tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$/NH_4^+ /$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.5	1.2×10^3	2.7×10^3	3.1×10^3
200	0.25	1.9×10^3	3.6×10^3	4.4×10^3
200	0.1	3.6×10^3	6.2×10^3	9.0×10^3
200	0.05	4.9×10^3	9.0×10^3	1.1×10^4
200	0.025	9.0×10^3	---	---
200	0.01	2.3×10^4	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

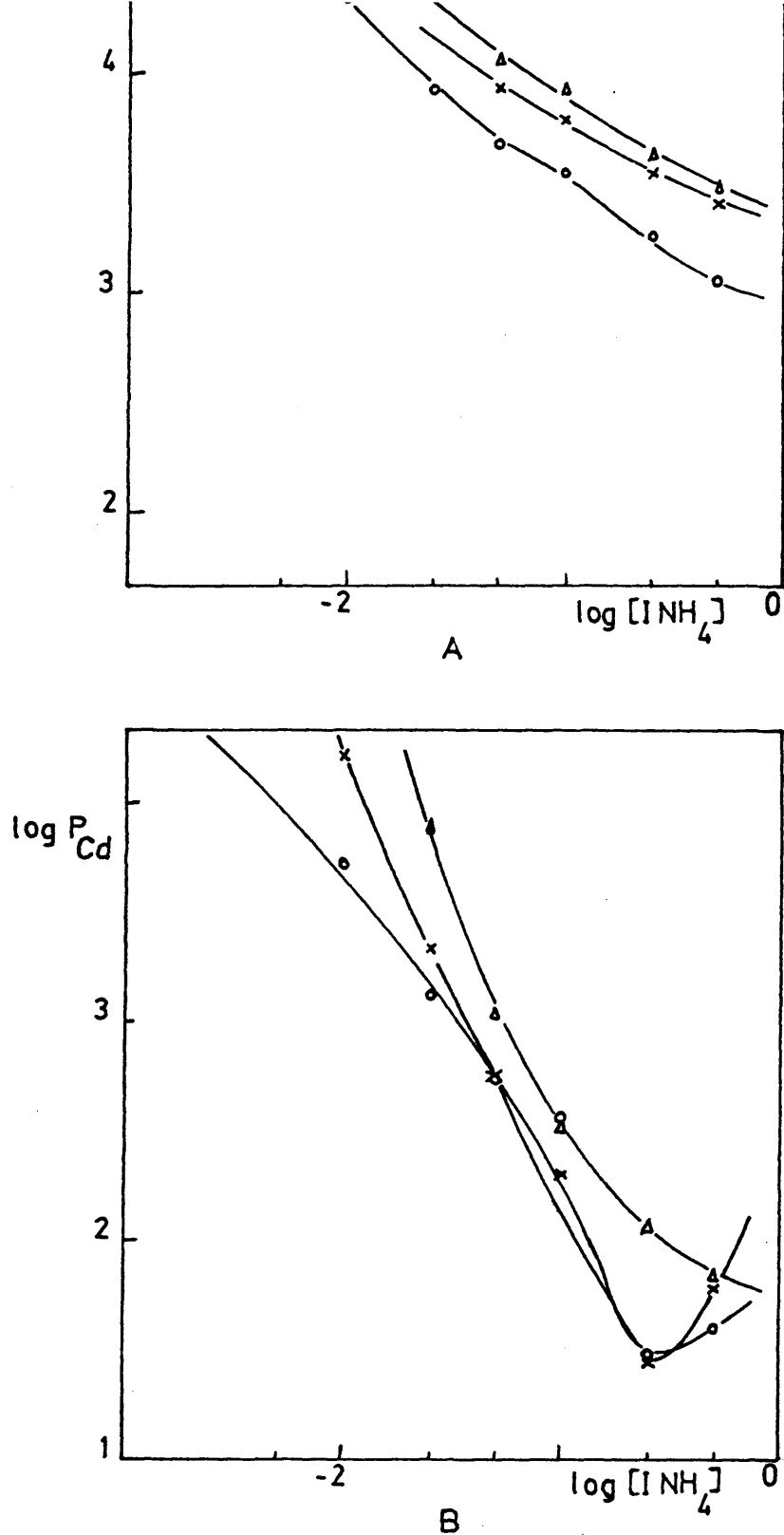


FIG.68 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II)(A) y Cd(II)(B) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)_3$ en función de la concentración de INH_4 y en medios agua-propanol(1)
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% propanol(1)

Tabla 124

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(1) a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Cd}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.5	40	60	---
200	0.25	30	28	69
200	0.1	4.1×10^2	2.0×10^2	1.1×10^2
200	0.05	1.3×10^3	5.3×10^2	3.3×10^2
200	0.025	5.3×10^3	2.2×10^3	1.1×10^3
200	0.01	2.5×10^4	1.6×10^4	8.1×10^3
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados expuestos en las tablas 123 y 124 se han representado en la figura 68

Tabla 125

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(1) a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ca}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.5	1.9×10^2	2.4×10^2	2.6×10^2
200	0.25	2.9×10^2	3.5×10^2	4.2×10^2
200	0.1	7.2×10^2	9.6×10^2	1.2×10^3
200	0.05	1.6×10^3	2.0×10^3	3.5×10^3
200	0.025	7.1×10^3	4.4×10^4	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

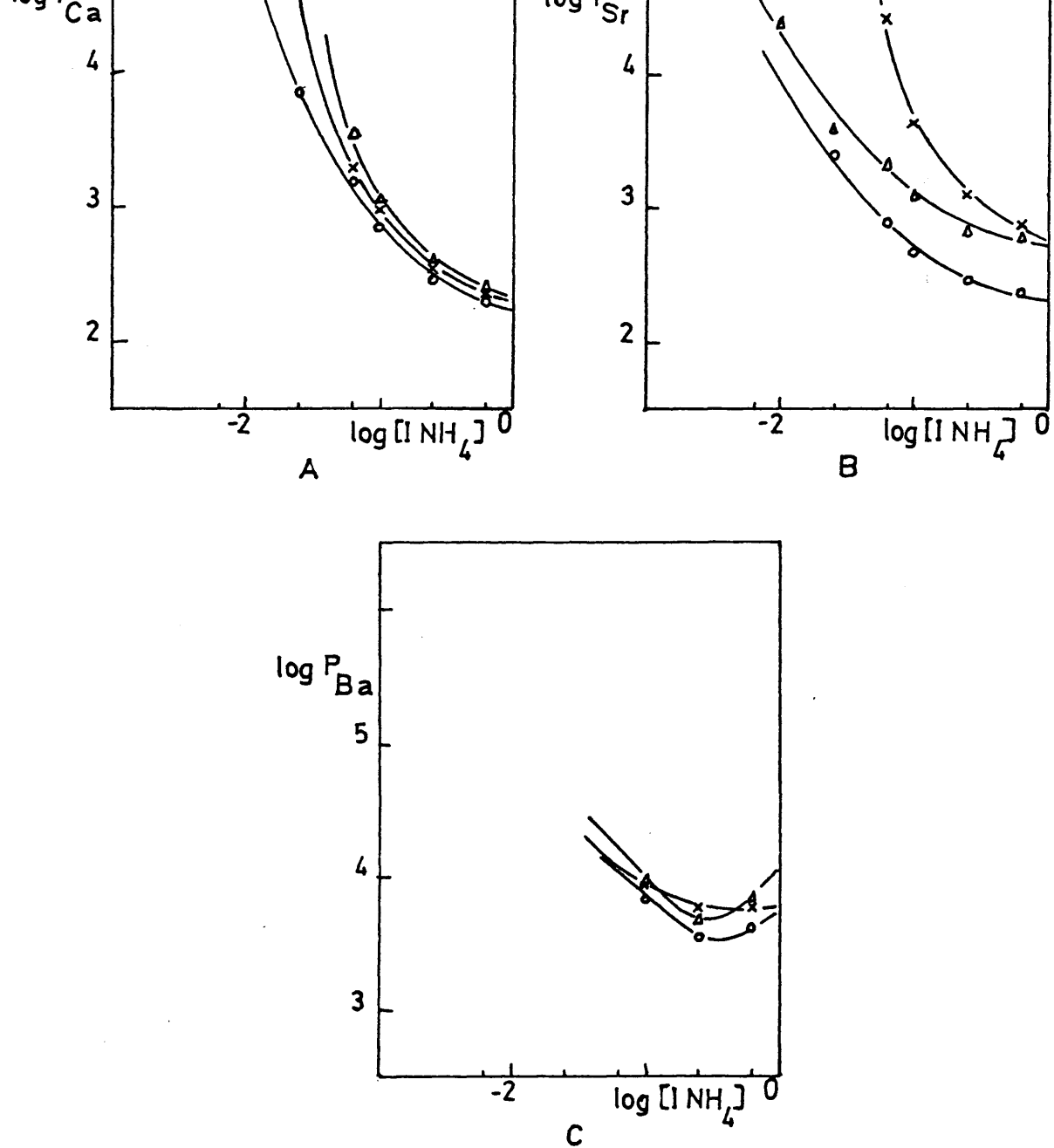


FIG.69 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II)(A), Sr(II)(B) y Ba(II)(C) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_2$ en función de la concentración de NH_4^+ y en medios agua-propanol(1)
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% propanol-1

Tabla 126

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(1) a pH=4.8 tamponado.

P_{Sr}				
V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.5	2.4×10^2	7.5×10^2	6.7×10^2
200	0.25	3.0×10^2	1.3×10^3	6.8×10^2
200	0.1	4.7×10^2	4.2×10^3	1.3×10^3
200	0.05	8.1×10^2	2.4×10^4	2.1×10^3
200	0.025	2.5×10^3	---	3.8×10^3
200	0.01	---	---	2.4×10^4
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 127

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(1) a pH=4.8 tamponado.

P_{Ba}				
V/m	$[\text{NH}_4^+]$	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	0.5	4.2×10^3	5.8×10^3	6.8×10^3
200	0.25	3.6×10^3	5.8×10^3	4.5×10^3
200	0.1	6.8×10^3	8.2×10^3	8.2×10^3
200	0.05	---	---	---
200	0.025	---	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados de las tres últimas -
tablas corresponden a los representados en la figura 69.

Como en los casos precedentes, en que empleamos INH_4 como complejante, disminuye el valor de -- los coeficientes de reparto respecto al obtenido sin complejante en el medio. Es importante, como siempre, la disminución de los coeficientes de reparto del Cd(II) que presentan un mínimo en sus valores para una concentración - 0.25M en INH_4 .

Al igual que en apartados anterior - res, la escala relativa de valores de fijación que pode - mos establecer de forma aproximada y general se traduce - en $P_{\text{Cd(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$.

La fijación de los cinco cationes - estudiados aumenta, en general, con la concentración de disolvente orgánico, propanol-1 en esta ocasión, en solución y conforma disminuye la de INH_4 , lo cual parece totalmen - te lógico, pues al aumentar la concentración de disolven - te orgánico disminuye la constante dieléctrica del medio, pudiéndose favorecer el intercambio por formación de pa - res iónicos entre el catión y el grupo funcional del cambiador, mientras que al disminuir la concentración de com - plejante en solución existirá menor facilidad para la formación de los complejos yodurados de los diferentes catio - nes. De tal forma es así que cuando la concentración de - INH_4 en solución es menor o igual a 0.005M el intercam - bio es prácticamente total, y de ahí, la falta de un valor numérico finito para los coeficientes de reparto.

III.6.3.4.- Sistema agua-propanol(2)

Un estudio análogo al realizado en el apartado III.6.3.3. se ha llevado a cabo, empleando, en esta ocasión, propanol-2 en las mezclas utilizadas como medio de reacción.

Los resultados, que hemos obtenido en nuestras experiencias se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 128

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(2) a $\text{pH}=4,8$ tamponado.

V/m	/NH ₄ ⁺ /	P _{Zn}		
		20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.5	1.0x10 ³	1.8x10 ³	---
200	0.25	1.5x10 ³	1.0x10 ³	4.4x10 ³
200	0.1	2.8x10 ³	3.6x10 ³	5.5x10 ³
200	0.05	5.5x10 ³	5.5x10 ³	1.1x10 ⁴
200	0.025	6.2x10 ³	6.2x10 ³	1.1x10 ⁴
200	0.01	1.5x10 ⁴	9.0x10 ³	---
200	0.005	---	1.5x10 ⁴	---
200	0.001	---	---	---

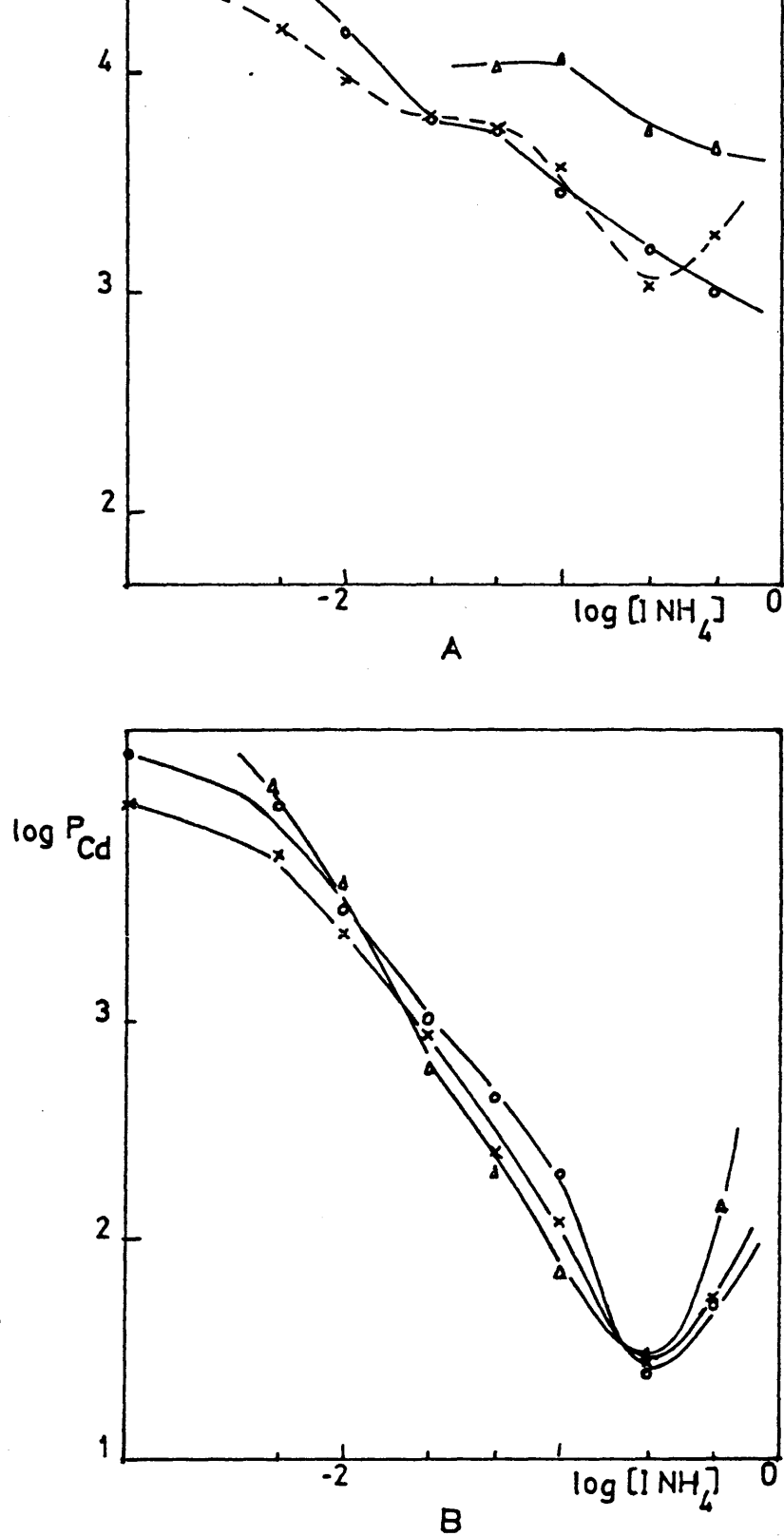


FIG.70 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II)(A) y Cd(II)(B) sobre $PZr(NH_4^+)_2$ en función de la concentración de NH_4^+ y en mezclas agua-propanol(2)

o - 20%, x - 40% y Δ - 60% propanol(2)

Tabla 129

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(2) a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Cd}				
V/m	$/\text{NH}_4^{\pm}/$	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.5	50	54	138
200	0.25	24	29	28
200	0.1	2.0×10^2	1.2×10^2	72
200	0.05	4.6×10^2	2.5×10^2	2.0×10^2
200	0.025	1.0×10^3	8.7×10^2	6.1×10^2
200	0.01	3.3×10^3	2.6×10^3	4.3×10^3
200	0.005	9.7×10^3	6.0×10^3	1.2×10^4
200	0.001	1.6×10^4	9.7×10^3	---

Los resultados expuestos en las dos tablas precedentes se han representado en la figura 70.

Tabla 130

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(2) a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ca}				
V/m	$/\text{NH}_4^{\pm}/$	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.5	2.1×10^2	2.0×10^2	2.5×10^2
200	0.25	3.2×10^2	4.1×10^2	5.0×10^2
200	0.1	6.5×10^2	9.9×10^2	2.2×10^3
200	0.05	1.8×10^3	2.4×10^3	3.5×10^3
200	0.025	8.6×10^3	2.2×10^4	4.4×10^4
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

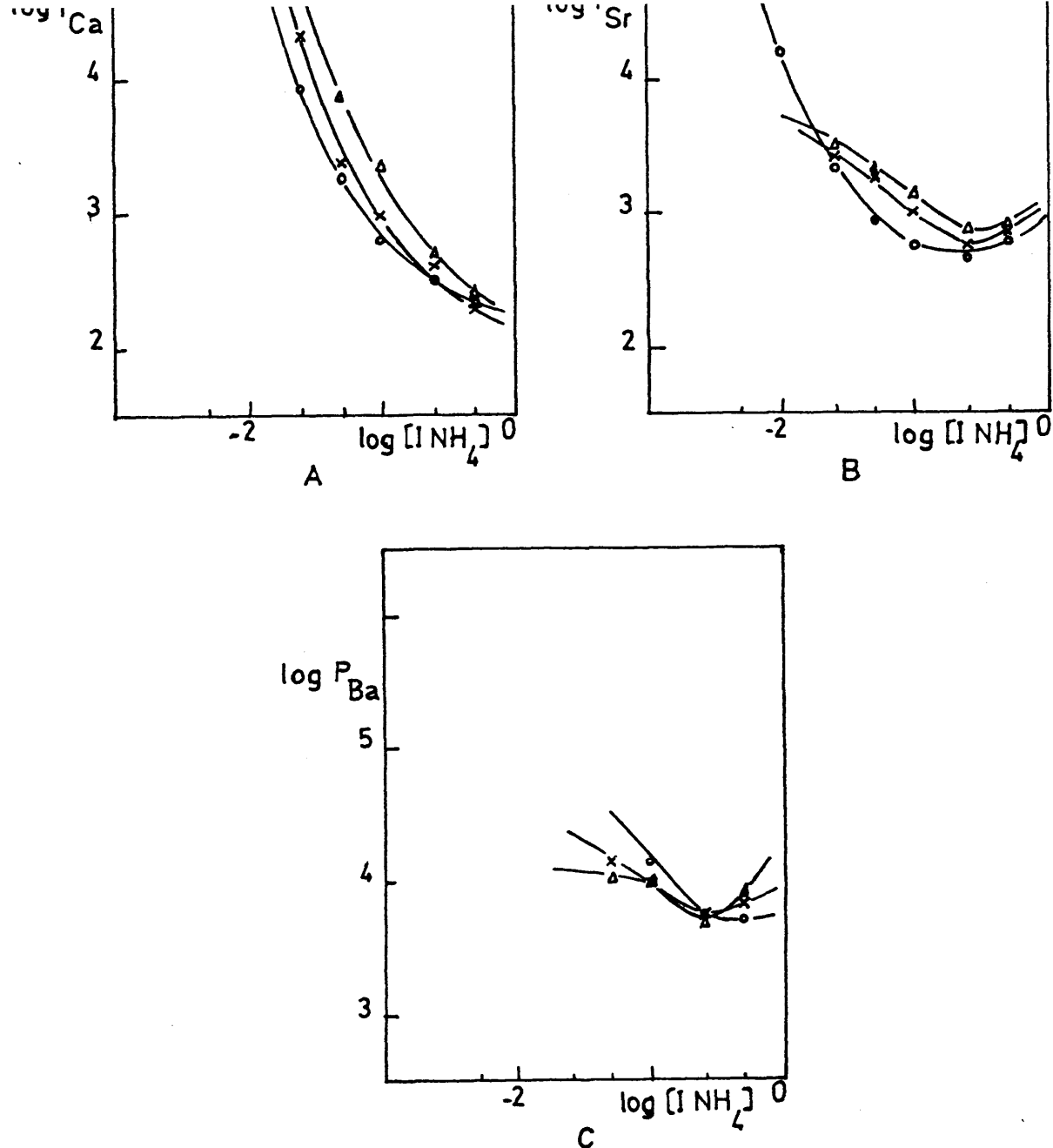


FIG.71 - Variación de la fijación de los cationes $Ca(II)$ (A), $Sr(II)$ (B) y $Ba(II)$ (C) sobre $--PZr(NH_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en mezclas agua-propanol(2) \circ - 20%, \times - 40% y Δ - 60% propanol(2).

Tabla 131

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(2) a pH=4.8 tamponado.

P_{Sr}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.5	6.0×10^2	7.2×10^2	7.7×10^2
200	0.25	4.4×10^2	5.6×10^2	7.5×10^2
200	0.1	5.4×10^2	9.9×10^2	1.3×10^3
200	0.05	8.6×10^2	1.7×10^3	2.0×10^3
200	0.025	2.1×10^3	2.5×10^3	3.0×10^3
200	0.01	1.6×10^4	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 132

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-propanol(2) a pH=4.8 tamponado.

P_{Ba}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	0.5	5.0×10^3	6.8×10^3	8.2×10^3
200	0.25	5.8×10^3	5.8×10^3	5.0×10^3
200	0.1	1.4×10^4	1.0×10^4	1.0×10^4
200	0.05	---	1.4×10^4	1.0×10^4
200	0.025	---	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados expuestos en las tres últimas tablas han sido representados en la figura 71.

Siguiendo con la tónica observada - con anterioridad para otros disolventes orgánicos, vemos - que los coeficientes de reparto de los cationes estudiados disminuyen debido al empleo del complejante INH_4 . Como es lógico, disminuyen en mayor proporción los del Cd(II) , siendo los valores obtenidos para este catión los menores y, presentando, como ya observamos en experiencias anteriores, un mínimo para concentraciones de INH_4 0.25M. Un mínimo de parecidas características aunque de valor más elevado se puede observar para el caso del Sr(II) .

Estableciendo una escala de valores se observa que los coeficientes de reparto aumentan en el siguiente orden: $P_{\text{Cd(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$.

En general, la fijación de los cationes aumenta conforma lo hace la concentración de propanol-2 en el medio y a medida que disminuye la de INH_4 , de modo que cuando es menor o igual a 0.01M, prácticamente no se producen los complejos yodurados puesto que los valores de los coeficientes de reparto son tan elevados que no les podemos asignar un valor numérico finito, por lo que podemos decir que se ha producido un intercambio total.

A la vista de los resultados podemos decir que la separación del Cd(II) , respecto a los demás -

cationes estudiados, por elución en columna cromatográfica sería factible empleando INH_4 0.25M en disolución.

III.6.3.5.- Sistema agua-acetona.

Hemos realizado el estudio de la fijación de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II) sobre el cambiador $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ empleando en esta ocasión medios formados por agua y acetona al 20, 40 y 60% en solución.

Los resultados que hemos obtenido corresponden a los expuestos en las tablas siguientes.

Tabla 133

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Zn^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios agua-acetona a pH=4.8 tamponado.

P_{Zn}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.5	9.0×10^2	---	8.7×10^2
200	0.25	1.8×10^3	1.1×10^3	1.0×10^3
200	0.1	2.3×10^3	1.4×10^3	1.0×10^3
200	0.05	4.4×10^3	1.1×10^3	1.2×10^3
200	0.025	9.0×10^3	1.1×10^3	1.7×10^3
200	0.01	2.3×10^4	1.9×10^3	9.0×10^3
200	0.005	---	2.0×10^3	1.5×10^4
200	0.001	---	4.4×10^3	---

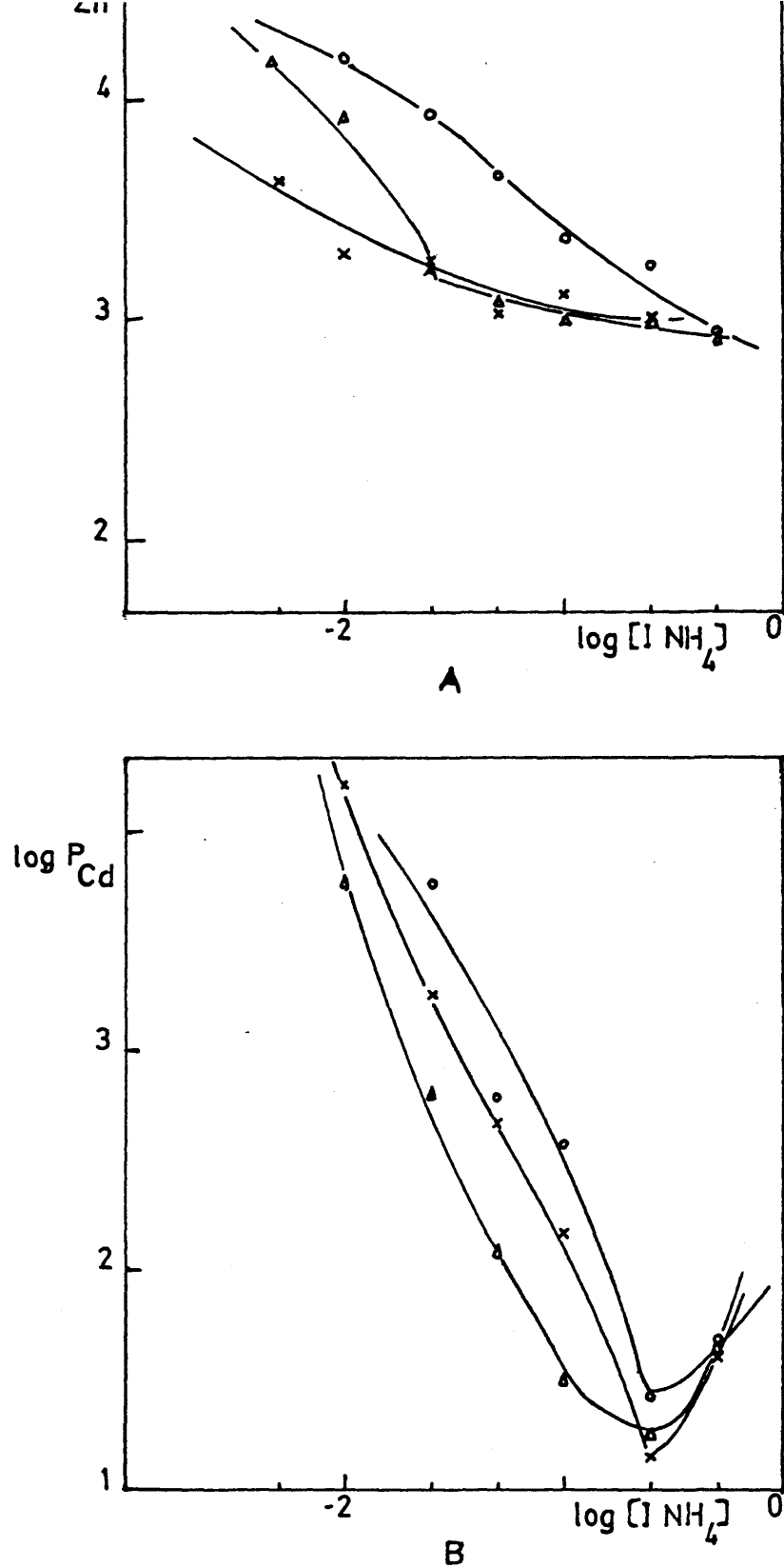


FIG.72 - Variación de la fijación de los cationes Zn(II)(A) y Cd(II)(B) sobre $PZr(NH_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en mezclas agua-acetona

o - 20%, x - 40% y Δ - 60% acetona.

Tabla 134

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Cd}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.5	49	40	45
200	0.25	27	14	18
200	0.1	3.6×10^2	1.4×10^2	31
200	0.05	1.3×10^3	4.7×10^2	1.2×10^2
200	0.025	6.0×10^3	1.8×10^3	6.5×10^2
200	0.01	---	1.6×10^4	6.0×10^3
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Hemos representado los resultados -
expuestos en las dos últimas tablas en la figura 72

Tabla 135

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ca}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.5	2.3×10^2	3.4×10^2	3.9×10^2
200	0.25	4.2×10^2	5.9×10^2	6.6×10^2
200	0.1	6.3×10^2	1.2×10^3	1.7×10^3
200	0.05	1.2×10^3	1.8×10^3	8.6×10^3
200	0.025	6.1×10^3	2.2×10^4	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 136

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-acetona a $\text{pH}=4,8$ tamponado.

P_{Sr}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.5	5.2×10^2	7.7×10^2	1.0×10^3
200	0.25	4.0×10^2	5.5×10^2	8.4×10^2
200	0.1	7.0×10^2	1.0×10^3	1.8×10^3
200	0.05	1.5×10^3	2.1×10^3	5.2×10^3
200	0.025	4.2×10^3	6.7×10^3	---
200	0.01	1.6×10^4	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Tabla 137

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ba^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4 y en medios - agua-acetona a $\text{pH}=4.8$ tamponado.

P_{Ba}				
V/m	$/\text{NH}_4^+ /$	20% acet	40% acet	60% acet
200	0.5	2.3×10^3	2.6×10^3	4.2×10^3
200	0.25	2.0×10^3	3.6×10^3	5.8×10^3
200	0.1	6.8×10^3	8.2×10^3	8.2×10^3
200	0.05	---	---	---
200	0.025	---	---	---
200	0.01	---	---	---
200	0.005	---	---	---
200	0.001	---	---	---

Los resultados expuestos en las tres tablas últimas se han representado en la figura 73

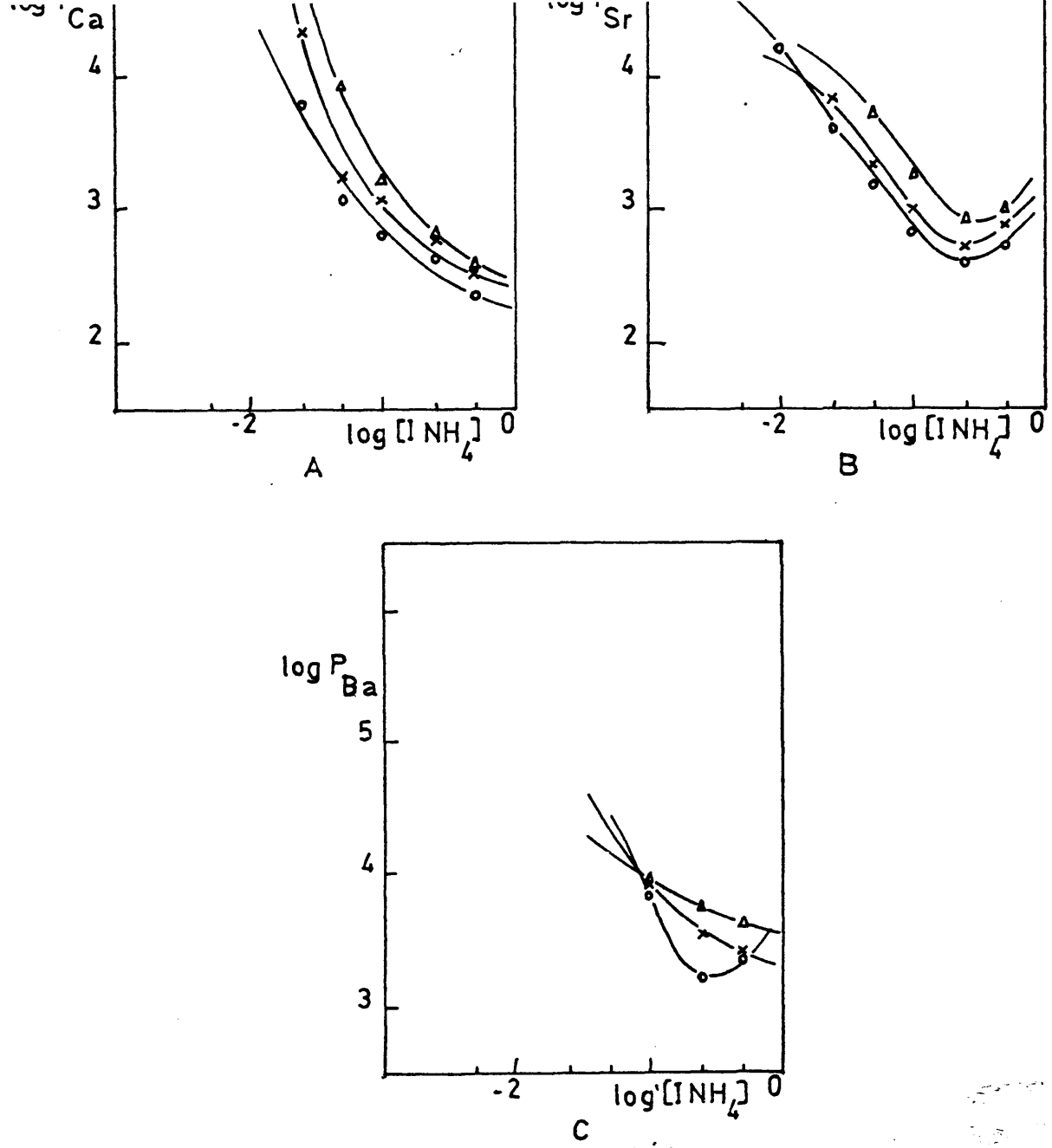


FIG.73 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II) (A), Sr(II) (B) y Ba(II) (C) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función de la concentración de INH_4^+ y en mezclas agua-acetona.
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% acetona.

A la vista de los resultados obtenidos en nuestras experiencias y representados en las figuras 72 y 73, se observa, como en ocasiones anteriores, una disminución en el valor de los coeficientes de reparto de todos los cationes estudiados, siendo más acusado el descenso en la fijación del Cd(II), como era previsible de acuerdo con los pK de formación de los complejos yodurados de Cd(II). Lógicamente, si el yoduro presente en solución muestra más afinidad que el cambiador por el Cd(II) disminuirán los coeficientes de reparto del catión. Se presenta, como en las demás ocasiones en que empleamos INH_4 como complejante, un mínimo en la fijación del Cd(II) cuando la concentración de I^- en solución es 0.25M, lo que hace pensar en la probabilidad de separación de este catión de los otros estudiados en esas condiciones y en principio con cualquier disolvente orgánico.

Como en apartados precedentes podemos establecer una secuencia para los valores obtenidos en los coeficientes de reparto de los cinco cationes que se traduciría en $P_{\text{Cd(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$. Como observamos, el Zn(II) no ocupa el lugar aparentemente lógico según el pK de formación de su complejo yodurado. En alguna otra ocasión hemos repetido que esto se reproduce en todo el estudio realizado empleando INH_4 como complejante en solución y ya se dio asimismo una explicación posible para el hecho.

En general, se aprecia que cuando la concentración de INH_4 es igual o menor a 0.025M en la solución, la fijación de todos los cationes es tan grande - que no podemos obtener un valor numérico finito para sus coeficientes de reparto.

III.6.3.6.- Estudio comparativo de los coefi-
cientes de reparto de los iones Zn(II), Cd(II), Ca(II),
Sr(II) y Ba(II) en función de la concentración de INH_4 a
distintas proporciones de disolvente orgánico.

Las representaciones gráficas del -
estudio realizado corresponden al conjunto de figuras del
nº 74 al 78.

En la figura 74 hemos representado -
la variación de los coeficientes de reparto de los cinco
cationes en función de la concentración de INH_4 y empleando
mezclas de agua y metanol al 20,40 y 60% respectiva -
mente. En los tres casos se observa que la menor fijación
corresponde al Cd(II) en que los valores obtenidos pasan
por un mínimo cuando la concentración de INH_4 es 0.25M. Un
mínimo semejante se produce en idénticas condiciones pa-
ra el Sr(II) aunque su fijación sobre el cambiador es mayo
r. En general salvo el Cd(II) los demás cationes presenta
n coeficientes de reparto bastante similares aunque aume
ntando en el orden $P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Ba(II)}} \leq P_{\text{Zn(II)}}$.
Por lo tanto, parece probable la separación por elución -
en columna cromatográfica del Cd(II) del resto de los cati
ones estudiados cuando la concentración de INH_4 es 0.25
M, así como de Ca(II) y Ba(II), aunque fuera preciso un --
volumen grande de eluyente o el empleo de columnas con -

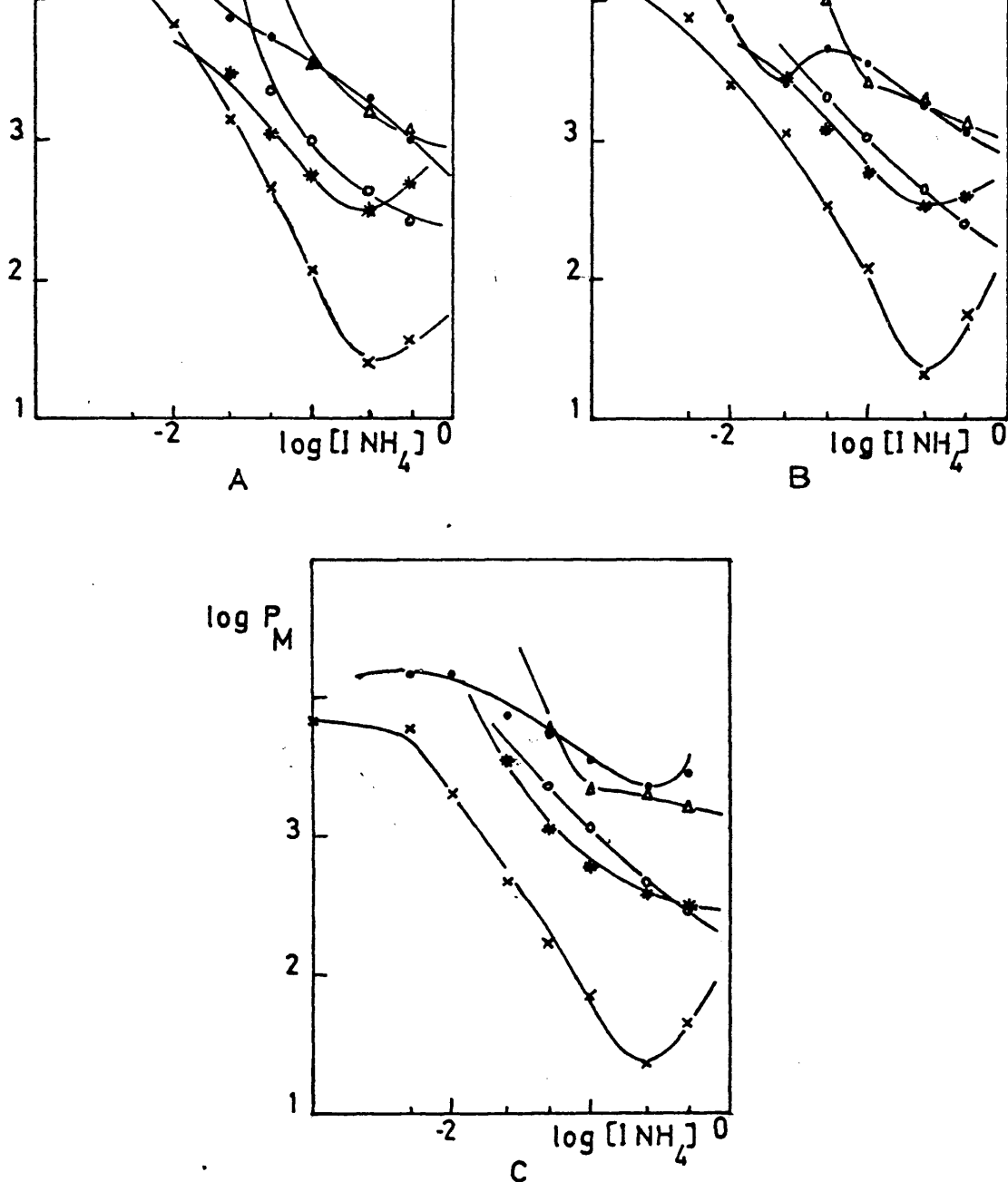


FIG.74 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de INH_4 en medios agua-metanol
 A-20%, B-40%, C-60%.
 \bullet - Zn^{2+} , \times - Cd^{2+} , \circ - Ca^{2+} , $*$ - Sr^{2+} , Δ - Ba^{2+}

poca masa de cambiador.

El estudio realizado empleando mezclas de agua y etanol al 20, 40 y 60% se representa en la figura 75. Se aprecia en ella el mínimo ya mencionado en el caso del metanol para Cd(II) cuando la concentración de INH_4 es 0.25M, lo que hace suponer probable la separación de este catión del resto de los estudiados. Asimismo, la fijación del Cd(II) es la menor, mientras que los valores de los coeficientes de reparto del Ca(II) , Sr(II) , Ba(II) y Zn(II) son similares aumentando en el orden: $P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$ para 20 y 40% de etanol. En las tres ocasiones el Ba(II) es el catión que se fija con mayor intensidad sobre el $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$.

La figura 76 corresponde al estudio realizado empleando n-propanol al 20, 40 y 60% en solución. Al igual que en las dos ocasiones anteriores parece posible conseguir separar el Cd(II) del resto de los cationes a cualquier porcentaje de n-propanol cuando la concentración de INH_4 es 0.25M en que la fijación del catión es la mínima.

En la figura 77 se ha representado el estudio comparativo para la fijación de los cinco cationes empleando en solución iso-propanol al 20, 40 y 60%. En los tres casos se reproduce el mínimo para la fijación de Cd(II) cuando la concentración de INH_4 es 0.25M. Res -

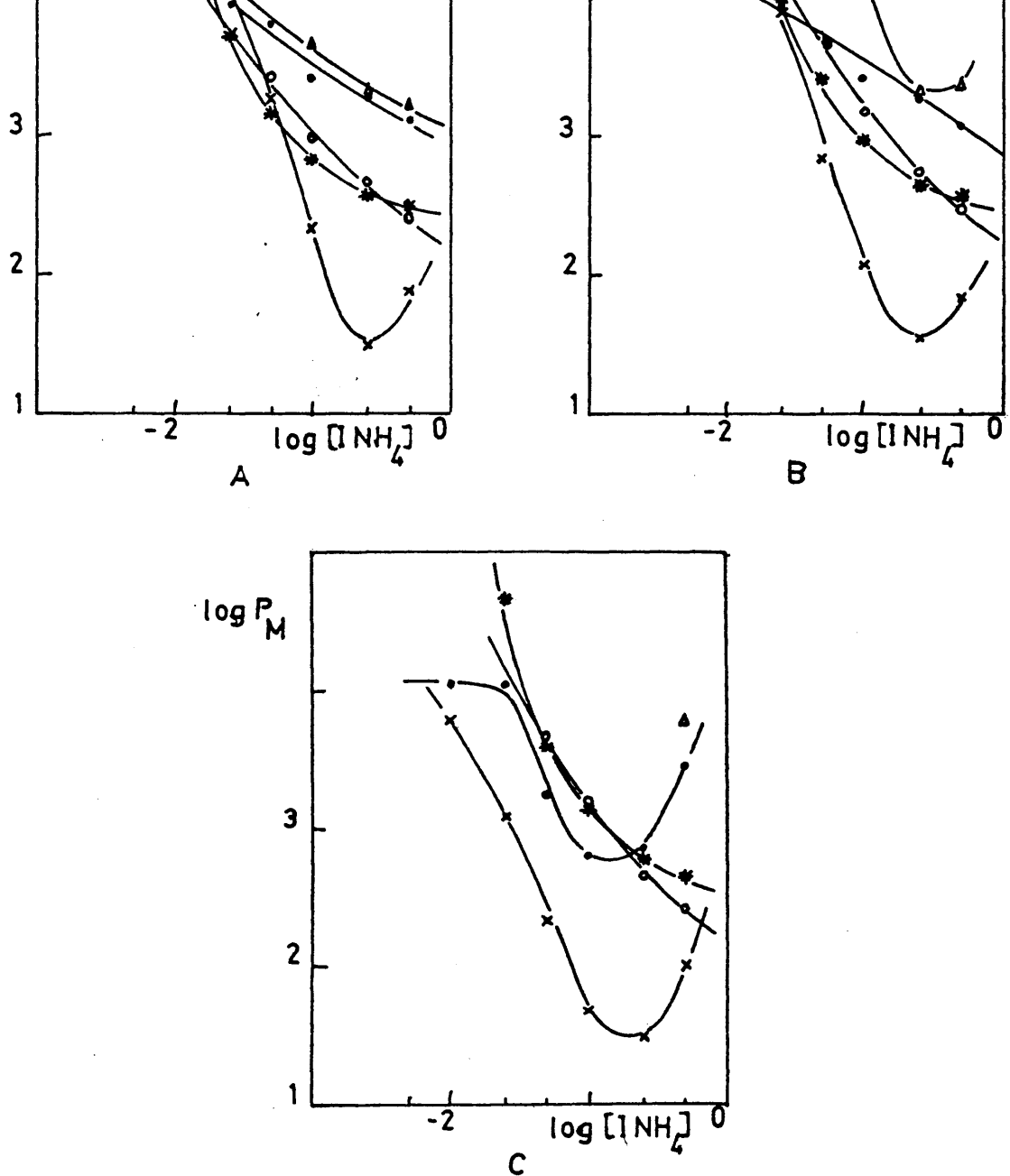


FIG.75 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de INH_4 y en mezclas agua-etanol: A- 20%, B -40%, C- 60%.

\bullet - Zn^{2+} , \times - Cd^{2+} , \circ - Ca^{2+} , $*$ - Sr^{2+} , Δ - Ba^{2+}

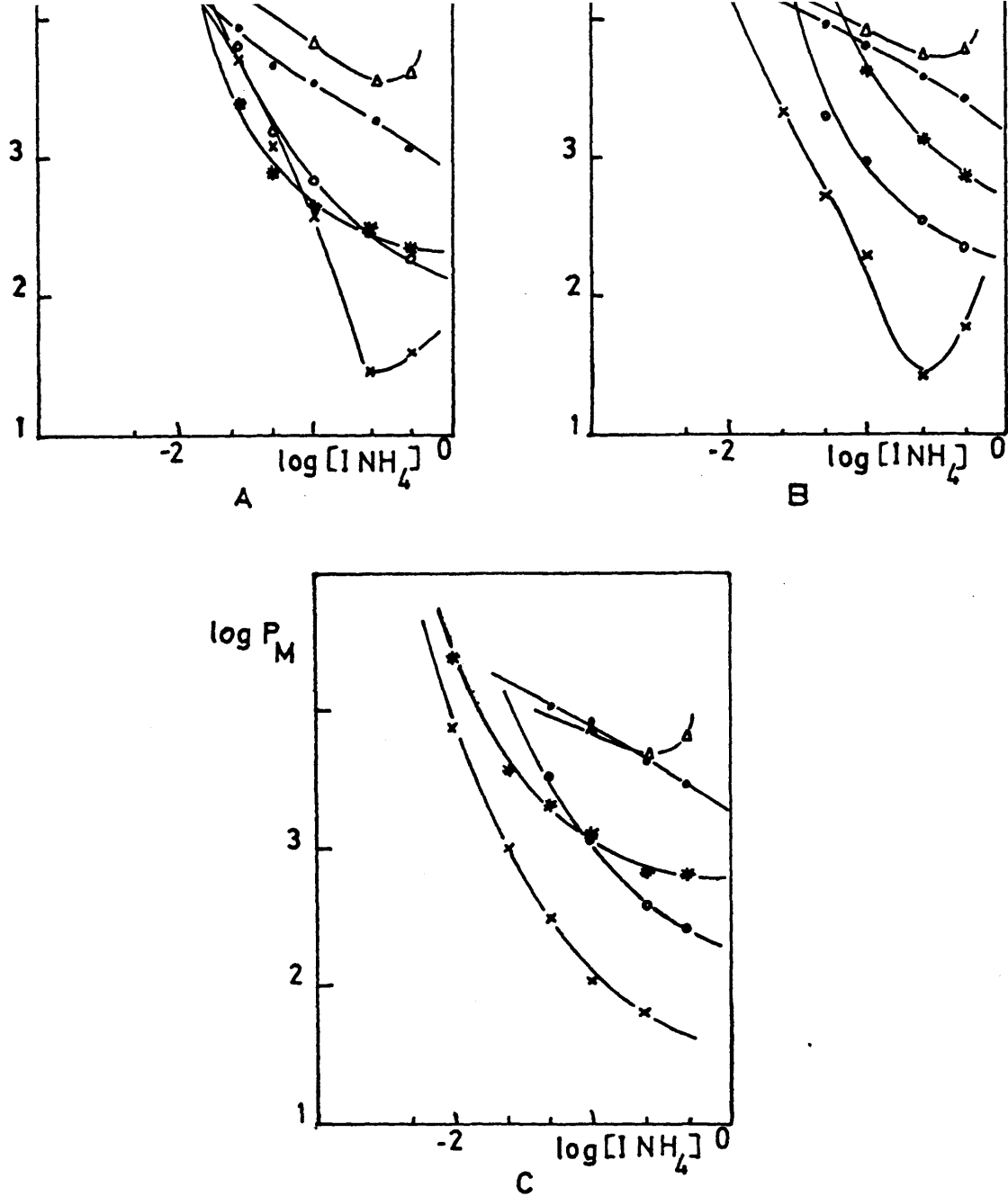


FIG.76 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de INH_4 y en mezclas agua-propanol(1): A- 20%, B- 40%, C- 60%

• - Zn^{2+} , x - Cd^{2+} , o - Ca^{2+} , * - Sr^{2+} , Δ - Ba^{2+}

pecto a los valores de los coeficientes de reparto de los otros cationes se observa que no existen diferencias ~~com-~~ considerables, presentándose según la secuencia: $P_{Ca(II)} < P_{Sr(II)} < P_{Zn(II)} < P_{Ba(II)}$. Parece pues posible conseguir la separación del $Cd(II)$ de los demás cationes.

Para terminar, en la figura 78 hemos representado el estudio realizado cuando empleamos en so- lución acetona al 20, 40 y 60%. Al igual que para el resto de los disolventes orgánicos empleados, cuando la concen- tración de INH_4 es 0.25M se produce un mínimo en la fi- ja ción del $Cd(II)$ lo que hace probable su separación de -- los otros cuatro cationes en esas condiciones, si bien con- siderando las posibles limitaciones mencionadas con ante rioridad en este mismo apartado. El $Ba(II)$ es el catión -- que se fija con mayor intensidad sobre el cambiador en -- todos los casos estudiados. Los restantes cationes, $Ca(II)$, $Zn(II)$ y $Sr(II)$ presentan coeficientes de reparto muy si- milares por lo que será difícil conseguir buenas separa- ciones entre ellos.

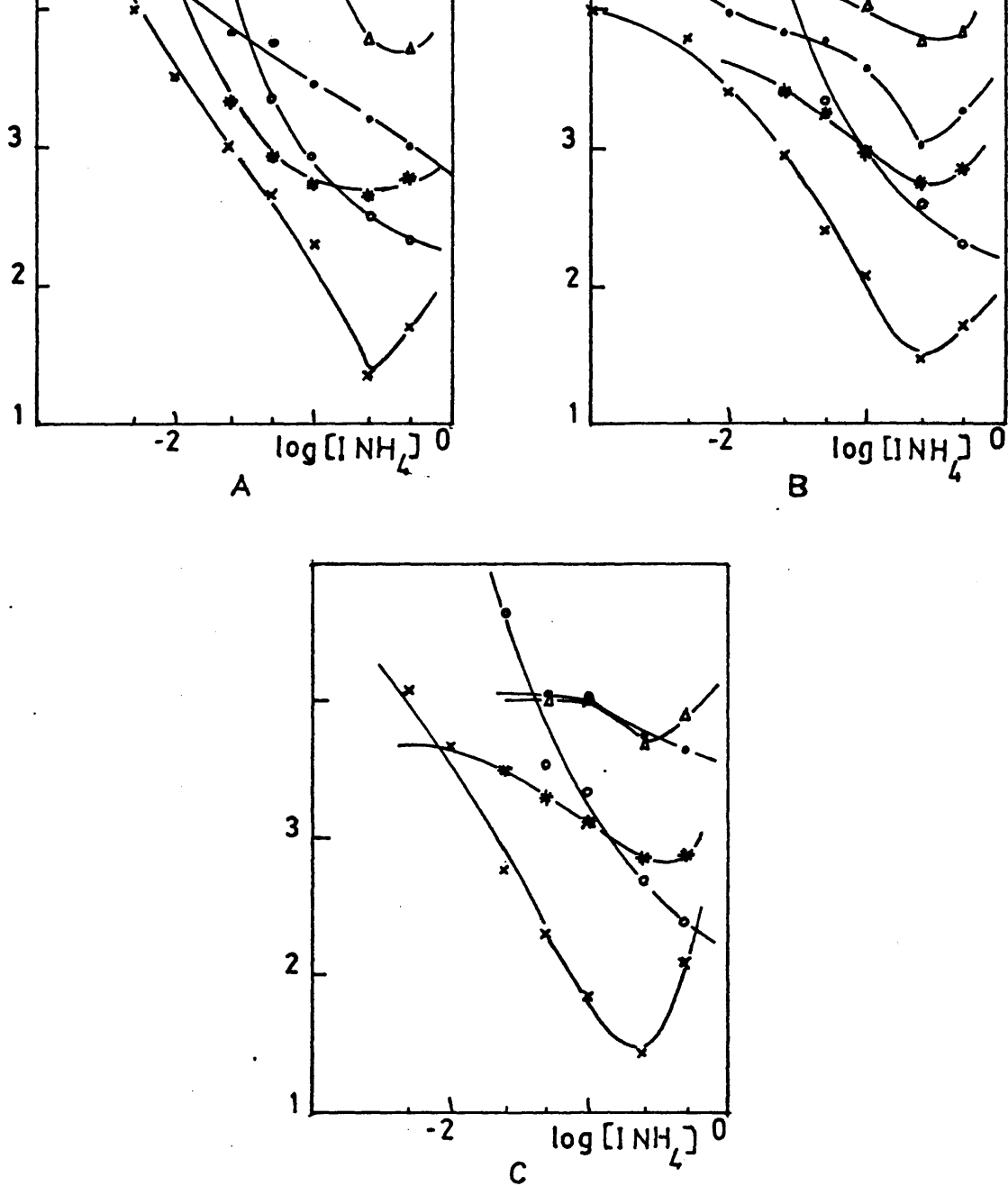


FIG.77 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de INH_4 y en mezclas agua-propanol(2): A- 20%, B- 40%, C- 60%
 • - Zn^{2+} , x - Cd^{2+} , o - Ca^{2+} , * - Sr^{2+} , Δ - Ba^{2+}

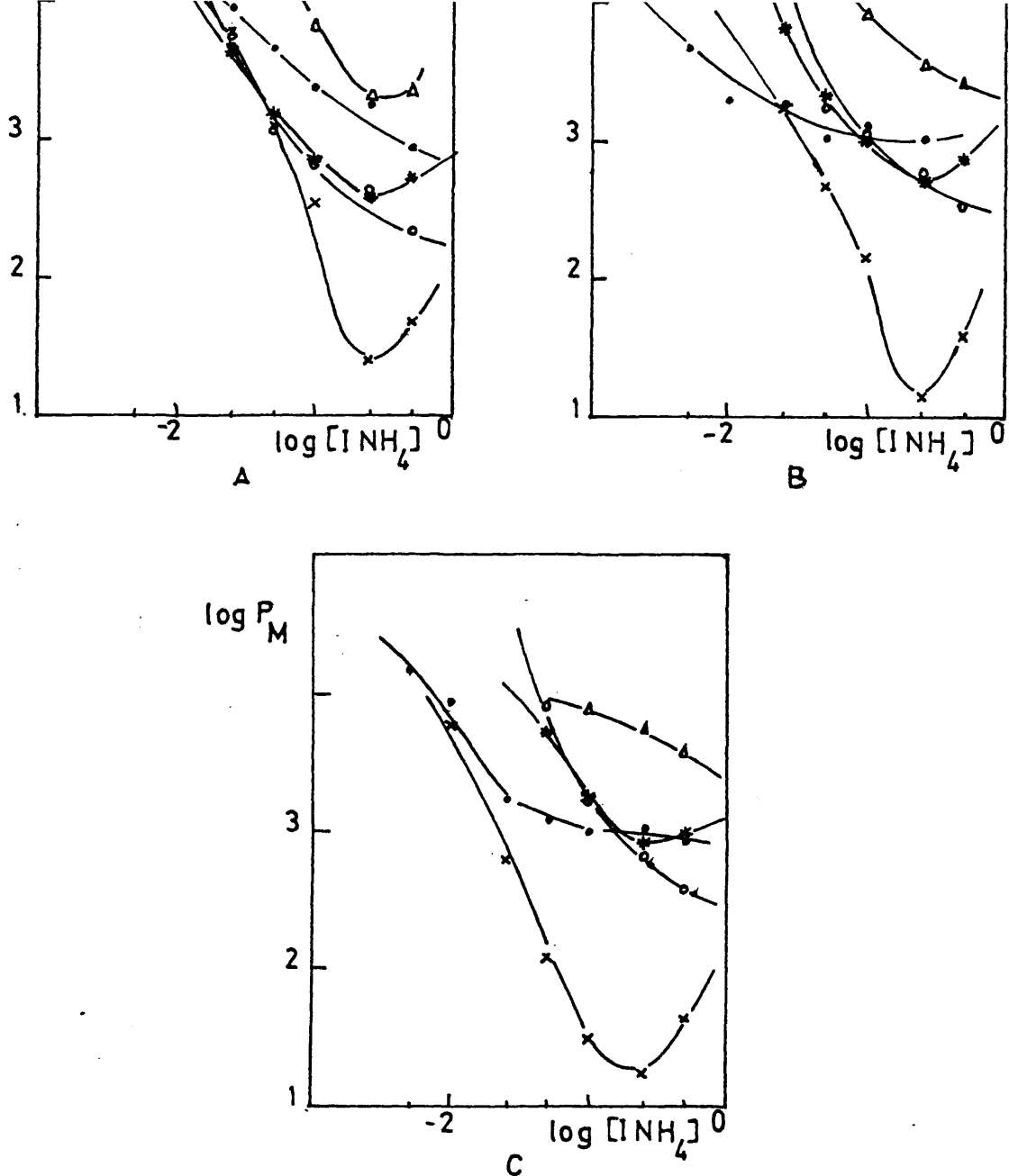


FIG.78 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de INH_4 y en mezclas agua-acetona: A- 20%, B- 40%, C-60%

\bullet - Zn^{2+} , \times - Cd^{2+} , \circ - Ca^{2+} , $*$ - Sr^{2+} , Δ - Ba^{2+}

III.6.3.7.- Discusión de los resultados.

En las figuras 64 a 73 hemos representado los resultados obtenidos en el estudio de la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y --- Ba(II) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ cuando empleamos INH_4 como complejante, en medios semiacuosos en el que el disolvente orgánico empleado es metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona, respectivamente.

Como norma general, de acuerdo con el estudio teórico realizado, los valores que obtenemos para los coeficientes de reparto de todos los cationes son sensiblemente menores que los obtenidos en otras condiciones, si bien para el Cd(II) y cualquier tipo de disolvente empleado podemos apreciar que cuando la concentración de INH_4 es 0.25M la fijación es mucho menor, descendiendo incluso más cuando empleamos acetona. Por lo tanto, parece probable la separación del Cd(II) de los demás cationes en esas condiciones.

Cuando la concentración de INH_4 es menor o igual a 0.025M en solución, es habitual que la fijación de todos los cationes sobre el cambiador es prácticamente total.

En las figuras 74 a 78 hemos representado la variación de los coeficientes de reparto de los distintos cationes estudiados en función de la concentración de INH_4 para una misma concentración de disolvente orgánico. Como podemos apreciar, siempre la fijación del Cd(II) es menor que la de los demás cationes, mientras que el Ba(II) suele ser el más fijado por el cambiador. Contrariamente a lo esperado, de acuerdo con los pK de formación de los diversos complejos yodurados, el Zn(II) si lo forma lo hace en menor proporción que Ca(II) y Sr(II) en general, debido probablemente a la formación de fosfatos de Zn(II) en el interior del cambiador (453). Por lo tanto, la secuencia de fijación de los distintos cationes se sintetiza en: $P_{\text{Cd(II)}} < P_{\text{Ca(II)}} < P_{\text{Sr(II)}} < P_{\text{Zn(II)}} < P_{\text{Ba(II)}}$.

III.7.- Estudio experimental de la variación
con el pH de los coeficientes de reparto de diversos cationes bivalentes, sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$, en medios semiacuosos y en presencia de complejantes

Hasta aquí hemos visto que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto de los -- cinco cationes en estudio son muy elevados en general y, excepto cuando empleamos INH_4 como complejante o a pH -- muy bajo, no parece probable lograr una buena separación-cromatográfica entre todos los cationes o al menos, entre algunos. Por ello vamos a proceder al estudio de los equilibrios de intercambio de Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) complejando el catión previamente a su puesta en contacto con el cambiador, para lograr así, una disminución considerable en el valor de los coeficientes de reparto.

III.7.1.- Coeficientes de reparto de Zn(II), -
Cd(II), Ca(II), Sr(II) y Ba(II), en función del pH, en presen-
cia de AEDT y en mezclas agua-alcoholes y agua-acetona.

A fin de disminuir el valor de los-
coeficientes de reparto de los cationes, vamos a emplear,
en esta ocasión, AEDT que compleja a los cationes en dis-
tinta forma de acuerdo con los diversos pK de formación-
de los complejos M^{2+} -AEDT, es decir:

$$pK \text{ ZnY}^{2-} = 16.5$$

$$pK \text{ CdY}^{2-} = 16.5$$

$$pK \text{ CaY}^{2-} = 10.7$$

$$pK \text{ SrY}^{2-} = 8.6$$

$$pK \text{ BaY}^{2-} = 7.8$$

Según estos datos, parece lógico su-
poner que el AEDT complejará con mayor facilidad a Zn(II)
y Cd(II) por lo que los valores de sus coeficientes de -
reparto disminuirán considerablemente frente a los obte-
nidos para los demás cationes, que serán complejados en -
distinta proporción, siendo probablemente el Ba(II) el --
que quede más libre en solución, por lo que su fijación -
será la más elevada.

Debido a la naturaleza del comple -
jante empleado el método operatorio a seguir ha de cam -

biar totalmente al no poder valorar complexométricamente, por razones obvias, el catión libre en solución una vez - alcanzado el equilibrio. Realizaremos las medidas por absorción atómica, adecuando las concentraciones teóricas de las disoluciones a medir al método, e interpolando los resultados en una curva de calibrado realizada con matrices adecuadas.

Los cationes Ca(II) , Sr(II) y Ba(II) presentan cierta dificultad a ser medidos y, por tenerlos en muy pequeña concentración, hemos creído adecuado el empleo del método de adiciones standard.

Las disoluciones se han preparado - según el siguiente esquema:

Solución nº1

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón ClAcH/ClAc^- pH=3
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 2

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón AcH/Ac^- pH=4
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 3

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón AcH/Ac^- pH=5
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 4

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón AcH/Ac^- pH=6
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 5

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón TEA pH=7
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 6

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón $\text{NO}_3\text{NH}_4/\text{NH}_3$ pH=8
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 7

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón $\text{NO}_3\text{NH}_4/\text{NH}_3$ pH=9
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

Solución nº 8

5 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{X}$ 0.001 M
5 ml de AEDT 0.1 M
5 ml de NO_3NH_4 1 M
5 ml tampón $\text{NO}_3\text{NH}_4/\text{NH}_3$ pH=10
disolv. orgánico c.a.c.c.
 H_2O c.s.p. 50 ml

X - catión empleado

La masa de $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ empleada ha sido 0.25 g, realizándose el estudio en mezclas de -- agua-distintos disolventes orgánicos en las proporciones . 20,40 y 60 %.

Las condiciones en que medimos son-
las siguientes:

Zn(II) - Preparamos los patrones utilizados en la-
realización de la curva de calibrado, de las concentracio-
nes adecuadas, 0, 1.28, 3.2, 6.4, 12.8, 25.6, 32.0 y 44.8
p.p.m. para preparar el problema en el intervalo de 6 a
7 p.p.m.

Las condiciones del aparato PERKIN-

ELMER 303 empleado en nuestras experiencias son:

Rendija = 5 μ

λ = 213.5 Å en U.V. (2138 Å)

flujo de aire = 9.5

I = 15 - 20 mA

Cd(II) - Preparamos los patrones empleados para realizar la curva de calibrado de las siguientes concentraciones: 0, 0.74, 1.85, 3.7, 5.55, 7.4, 11.1 y 14.8 p.p.m. para medir el problema en el intervalo de 6 a 8 p.p.m.

Las condiciones del aparato son:

Rendija = 4 μ

λ = 228.8 Å en U.V. (2288 Å)

flujo de aire = 9.5

I = 6 - 15 mA

Ca(II) - Empleamos el método de adiciones standards preparando el problema de forma que contenga como máximo 5.02 p.p.m. y adicionando cada vez 2.5 p.p.m.

Las condiciones del aparato son:

Rendija = 4 μ

λ = 212 Å en visible (4227 Å)

flujo de aire = 9.0

I = 15 - 25 mA

Debido a las posibles interferencias de PO_4^{3-} en la medida del Ca(II) es preciso adicionar una pequeña cantidad de O_3La_2 ó, en su defecto, unas 1500 p.p.m. de Sr(II) .

Sr(II) - Al igual que para Ca(II) empleamos el método de adiciones standards para lo cual la concentración máxima posible del problema es de 4.84 p.p.m. -- adicionando cada vez 1.21 p.p.m.

Las condiciones del aparato son:

Rendija = 4 μ

λ = 230 Å en visible (4607 Å)

flujo aire = 9.0

flujo acetileno = 8.0

I = 15 -20 mA

Es preciso adicionar un 1 % de La - para evitar interferencias de PO_4^{3-} .

Ba(II) - Empleamos el método de adiciones sucesivas para lo cual la concentración máxima de catión ha- de ser de 5.30 p.p.m. adicionando en cada ocasión 2.65 p.p.m.

Las condiciones del aparato son:

Rendija = 3 μ

λ = 277 Å en visible (5536 Å)

flujo de aire a regular

I = 10 -12 mA

Es preciso añadir unas 1000-2000 p.
p.m. de ClK para evitar interferencias.

Debido a que la concentración de ca
tión, una vez alcanzado el equilibrio, es muy pequeña, no -
hemos podido realizar su medida ya que el aparato empleaa
do no alcanza la sensibilidad suficiente.

III.7.1.1.- Sistema agua-metanol.

Hemos estudiado la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) y Sr(II) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función del pH y en medios complejantes de AEDT, empleando en solución metanol en diversas proporciones.

Los resultados obtenidos para el Zn(II) demuestran que su fijación sobre el cambiador en estas condiciones, es nula. Es decir, el complejo YZn^{2-} se forma con preferencia a la fijación del catión sobre el $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$.

Respecto a los demás cationes, los resultados que hemos obtenido se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 138

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-metanol.

P_{Cd}				
V/m	pH	20% met	40% met	60% met
200	3	12.	11.	12
200	4	12	12	11
200	5	11.	11.	11
200	6	12	11	8
200	7	11	11	7
200	8	12.	11	8
200	9	11	12	8
200	10	11.	11	8

Tabla 139

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ en función del pH, en medios complejantes de AEDT y - en mezclas agua-metanol.

P_{Ca}

V/m	pH	20% met	40% met	60% met.
200	3	4	2	4
200	4	3	2	4
200	5	3	2	4
200	6	3	2	5
200	7	4	2	5
200	8	3	2	4
200	9	5	3	4
200	10	5	2	5

Tabla 140

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y - en mezclas agua-metanol.

P_{Sr}

V/m	pH	20% met	40% met	60% met
200	3	1.4×10^3	3.0×10^3	4.6×10^3
200	4	3.0×10^3	---	---
200	5	4.6×10^3	---	4.6×10^3
200	6	9.5×10^3	---	4.6×10^3
200	7	---	---	4.6×10^3
200	8	7.3×10^2	4.6×10^3	4.6×10^3
200	9	7.3×10^2	6.8×10^2	3.0×10^3
200	10	6.1×10^2	3.8×10^2	6.8×10^2

Los resultados expuestos en las tablas precedentes se han representado en la figura 79.

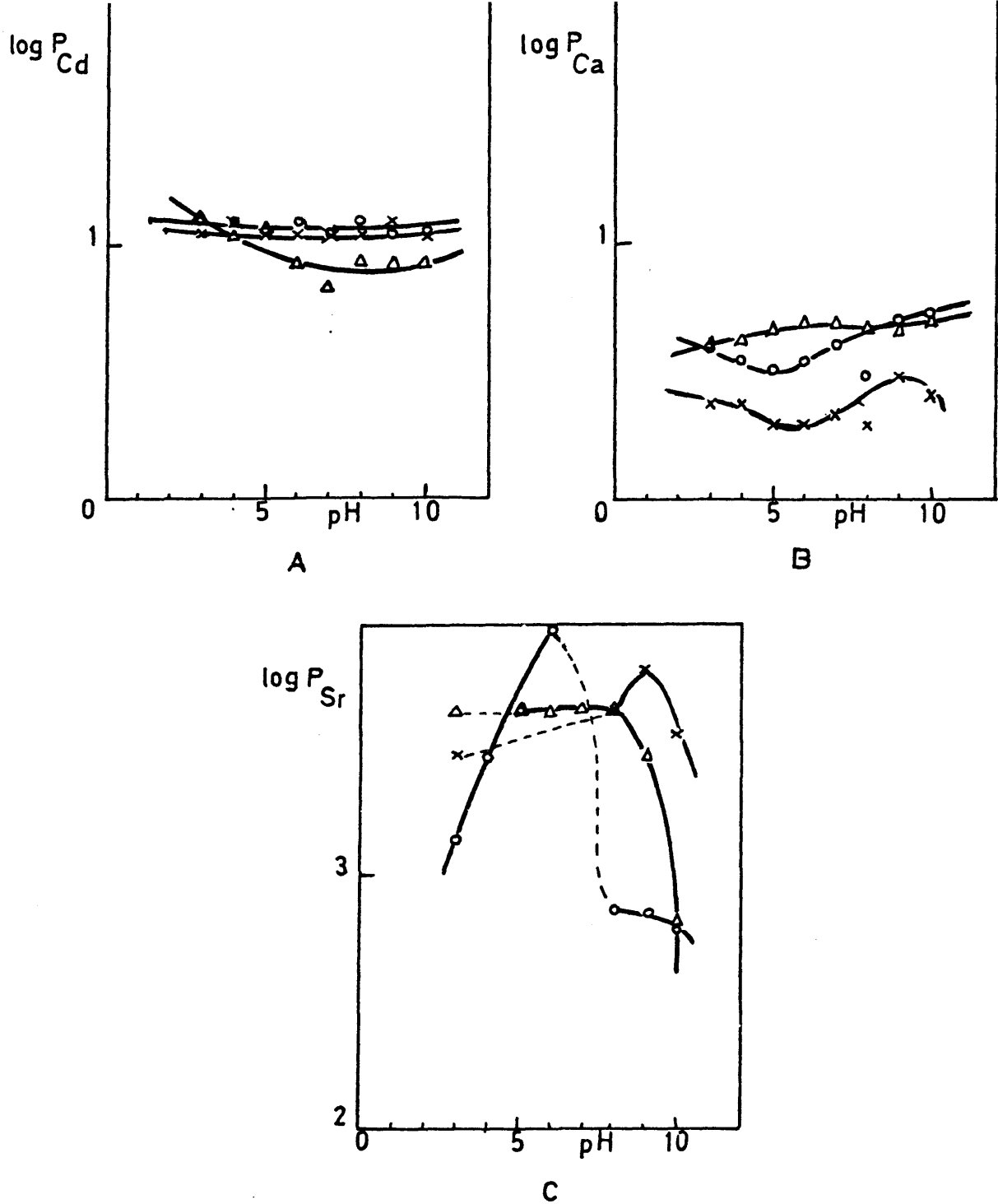


FIG. 79 - Variación de la fijación de los cationes Cd(II) (A), Ca(II) (B) y Sr(II) (C) sobre $PZr(NH_4^+)^{\pm}$, en función del pH, en medios -- complejantes de AEDT y en mezclas agua-metanol.

o - 20%, x - 40% y Δ - 60% de metanol.

A la vista de los resultados obtenidos, podemos afirmar que el empleo del complejante AEDT en los medios de reacción hace disminuir de forma general, la fijación de los cationes sobre el $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$. Se observa que cuando empleamos, en solución, metanol en distintas proporciones, el $\text{Zn}(\text{II})$ no se fija en absoluto sobre el cambiador, el $\text{Ca}(\text{II})$ apenas lo hace y el $\text{Cd}(\text{II})$ se fija algo más. Se aprecia, asimismo, que el pH de la disolución no influye de manera notable en los equilibrios de intercambio de estos tres cationes, en estas condiciones.

Podemos apreciar que el $\text{Sr}(\text{II})$ se fija con mayor intensidad sobre la matriz cambiadora y, además, el pH en esta ocasión sí influye en el proceso, ya que conforme aumenta, disminuye el valor de los coeficientes de reparto obtenidos para el $\text{Sr}(\text{II})$.

Según estos resultados parece probable conseguir separar el conjunto $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$ y ---- $\text{Ca}(\text{II})$ del $\text{Sr}(\text{II})$, empleando microcolumnas cromatográficas formadas por $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ y como complejante AEDT.

El empleo de diferentes concentraciones de metanol en solución no influye en los resultados obtenidos.

III.7.1.2.- Sistema agua-etanol

Hemos realizado un estudio totalmente análogo al expuesto en el apartado anterior empleando, en disolución, etanol en distintas proporciones.

Los resultados obtenidos para la fijación del Zn(II) muestran que se forma con preferencia en todos los casos el complejo YZn^{2-} , y, por lo tanto, los valores obtenidos para los coeficientes de reparto de este catión, en las condiciones experimentales empleadas, es nulo.

Los resultados obtenidos para los demás cationes en estudio se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 141

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_4$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-etanol.

V/m	pH	P_{Cd}		
		20% et	40% et	60% et
200	3	8.4	5.4	8.4
200	4	8.0	2.6	8.4
200	5	11.4	0	8.4
200	6	8.4	0	8.0
200	7	8.4	0	5.4
200	8	11.4	0	0
200	9	8.4	0	0
200	10	6.8	0	0

Tabla 142

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y - en mezclas agua-etanol.

P_{Sr}

V/m	pH	20% et	40% et	60% et
200	3	6.8×10^2	6.8×10^2	8.7×10^2
200	4	1.0×10^3	6.8×10^2	1.4×10^3
200	5	1.4×10^3	7.7×10^2	8.7×10^2
200	6	1.4×10^3	7.7×10^2	8.7×10^2
200	7	1.4×10^3	7.7×10^2	8.7×10^2
200	8	6.8×10^2	6.8×10^2	6.1×10^2
200	9	1.0×10^3	7.7×10^2	6.1×10^2
200	10	7.7×10^2	5.7×10^2	5.5×10^2

El Ca(II) no se fija sobre el cambia dor en estas condiciones, por lo que los valores obtenidos para sus coeficientes de reparto son cero en todas las - ocasiones.

Los resultados obtenidos se repre - sentan en la figura 80.

Se observa que cuando empleamos en - solución diferentes concentraciones de etanol, la fijación de los cationes, debido al AEDT adicionado, disminuye en - mayor proporción que en el caso del empleo de metanol. Así, Zn(II) y Ca(II) no se fijan en absoluto sobre la matriz -

cambiadora, mientras que el Cd(II) lo hace en muy escasa proporción y disminuyendo con el pH. El Sr(II) , al igual - que en el caso anterior, es el catión más fijado en estas condiciones.

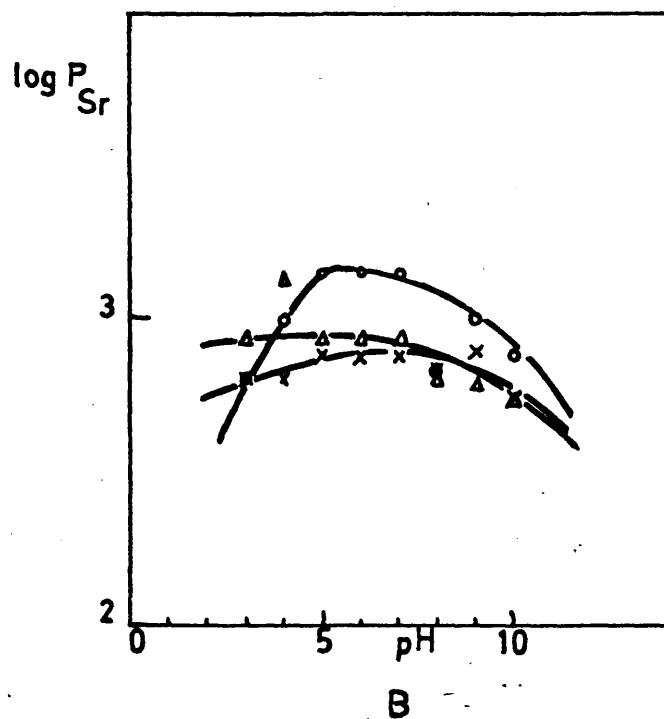
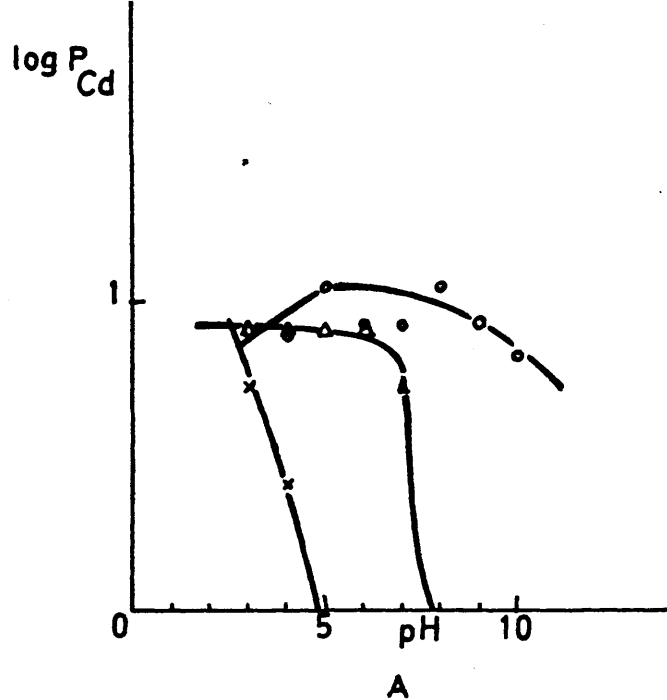


FIG. 80 - Variación de la fijación de los cationes Cd(II) (A) y Sr(II) (B) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)_2$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-etanol.

○ - 20%, x - 40% y Δ - 60% de etanol.

III.7.1.3.- Sistema agua-propanol(1)

Hemos llevado a cabo, de igual forma que en apartados anteriores, el estudio de la fijación de los cationes Zn(II) , Cd(II) , Ca(II) y Sr(II) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$ en función del pH, empleando el complejante AEDT y medios formados por mezclas de agua y propanol-1 al 20, 40 y 60%.

Se comprueba que los cationes Zn(II) y Cd(II) no se fijan sobre el cambiador en ningún caso. Los resultados obtenidos para Ca(II) y Sr(II) se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 143

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Ca^{2+} sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-propanol(1).

P_{Ca}

V/m	pH	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	3	158.6	134.7	104.2
200	4	0	0	0
200	5	0	0	0
200	6	0	0	0
200	7	0	0	0
200	8	0	0	0
200	9	0	0	0
200	10	0	0	0

Tabla 144

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y - en mezclas agua-propanol(1).

P_{Sr}

V/m	pH	20% prop-1	40% prop-1	60% prop-1
200	3	7.3×10^2	6.8×10^2	6.1×10^2
200	4	2.2×10^3	1.0×10^3	7.7×10^2
200	5	9.5×10^3	1.7×10^3	7.7×10^2
200	6	4.6×10^3	1.0×10^3	7.7×10^2
200	7	3.0×10^3	1.0×10^3	6.8×10^2
200	8	1.4×10^3	3.8×10^2	6.1×10^2
200	9	2.2×10^3	6.8×10^2	6.1×10^2
200	10	6.1×10^2	1.9×10^2	2.4×10^2

Estos resultados se han representado en la figura 81.

Al igual que en los apartados anteriores se demuestra que el empleo de AEDT en solución hace disminuir los coeficientes de reparto de los cationes en estudio. Así, $\text{Zn}(\text{II})$ y $\text{Cd}(\text{II})$ no se fijan sobre la matriz cambiadora para cualquier concentración de propanol-1 empleada, el $\text{Ca}(\text{II})$ apenas se fija y como siempre, los valores obtenidos para los coeficientes de reparto del $\text{Sr}(\text{II})$ son los más elevados, si bien disminuyen conforme aumenta el pH de la disolución y pasan por un máximo hacia pH 4-5, por lo general.

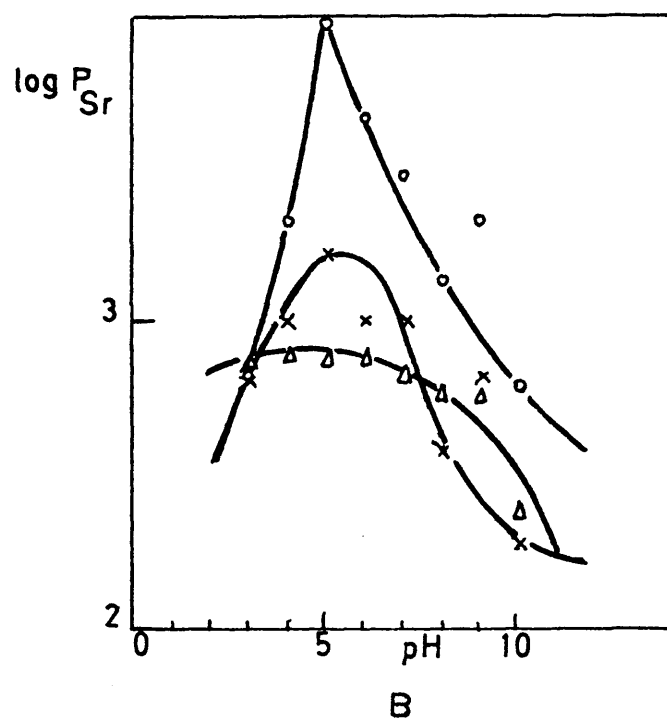
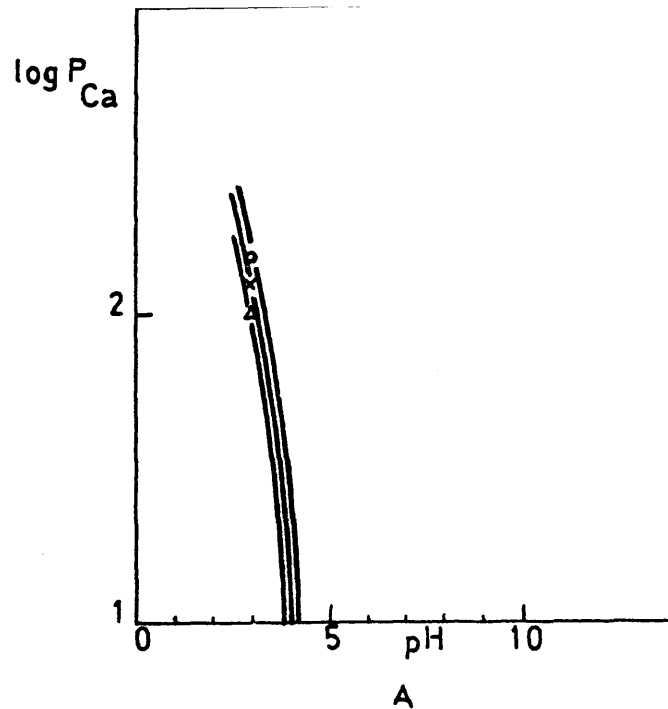


FIG. 81 - Variación de la fijación de los cationes Ca(II) (A) y Sr(II) (B) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)_2$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-propanol(1).
 o - 20%, x - 40% y Δ - 60% de propanol-1.

En el estudio realizado sobre la fijación de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II) y Sr(II) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH y en medios complejantes de AEDT, empleando en solución propanol-2 al 20, 40 y 60%, hemos obtenido los resultados que exponemos a continuación.

Tabla 145

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-propanol(2).

P_{Sr}

V/m	pH	20% prop-2	40% prop-2	60% prop-2
200	3	7.3×10^2	6.8×10^2	7.7×10^2
200	4	2.2×10^3	1.0×10^3	7.7×10^2
200	5	2.2×10^3	1.0×10^3	7.7×10^2
200	6	4.6×10^3	1.1×10^3	6.8×10^2
200	7	3.0×10^3	6.8×10^2	6.8×10^2
200	8	2.2×10^3	6.8×10^2	6.1×10^2
200	9	2.2×10^3	2.4×10^2	3.8×10^2
200	10	6.8×10^2	2.4×10^2	2.4×10^2

Estos resultados se representan en la figura 82.

A la vista de los resultados obtenidos se comprueba que, en estas condiciones y para cualquier pH y concentración de propanol-2 en solución, el único catión, de los estudiados, que se fija sobre el cambiador es el Sr(II) . Se observa, asimismo, que el valor obtenido para sus coeficientes de reparto disminuye conforme aumenta el pH, pasando por un máximo entre pH 4 y 6.

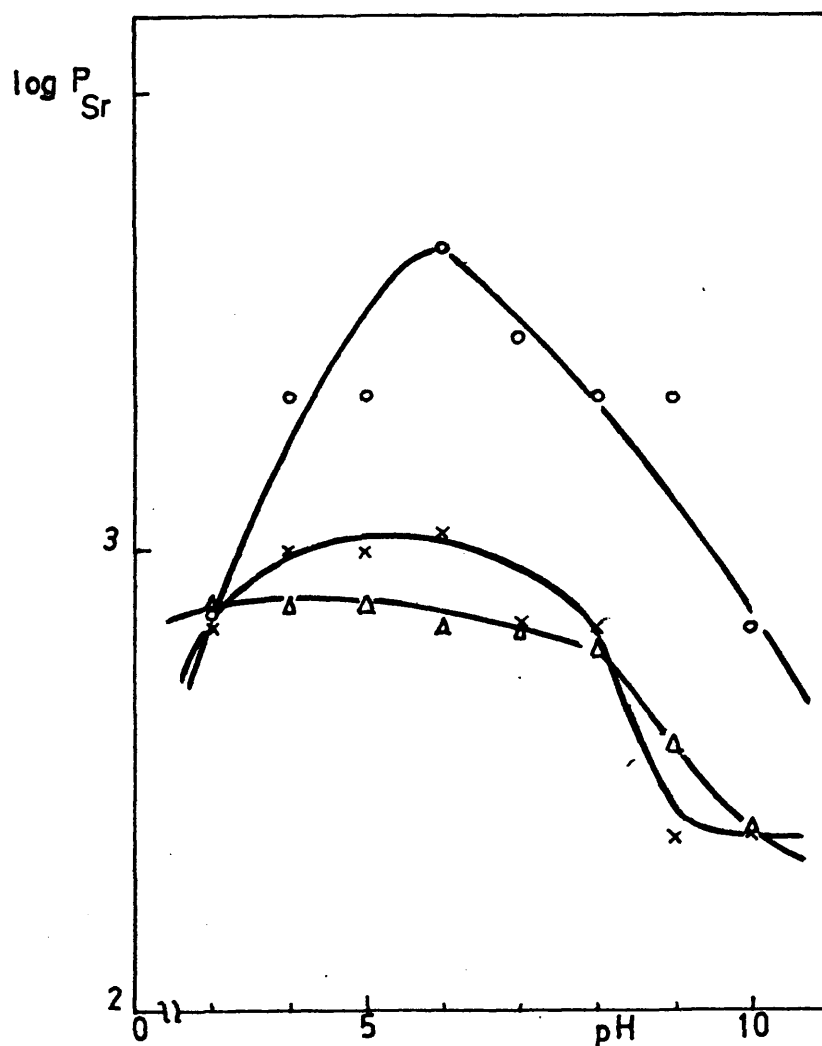


FIG. 82 - Variación de la fijación del Sr(II) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)^{\pm}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-propanol(2). \circ - 20%, \times - 40% y Δ - 60%.

III.7.1.5.- Sistema agua-acetona.

Hemos llevado a cabo un estudio análogo a los expuestos en los apartados anteriores empleando, en esta ocasión, en disolución acetona en diversas proporciones.

Se comprueba que $Zn(II)$ y $Ca(II)$ no se fijan sobre el $PZr(NH_4^+)^{\frac{1}{2}}$, por lo que los valores obtenidos para sus coeficientes de reparto son siempre cero en todas las condiciones experimentales empleadas.

Respecto a $Cd(II)$ y $Sr(II)$, los resultados obtenidos se exponen en las tablas siguientes.

Tabla 146

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Cd^{2+} sobre $PZr(NH_4^+)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-acetona.

P_{Cd}				
V/m	pH	20% acet	40% acet	60% acet
200	3	16.0	8.4	16.0
200	4	19.2	8.4	22.4
200	5	22.4	8.4	14.4
200	6	17.6	19.3	14.4
200	7	20.8	20.2	12.8
200	8	24.2	17.6	14.4
200	9	22.4	11.4	12.8
200	10	22.4	16.0	11.4

Tabla 147

Resultados experimentales obtenidos en el estudio de los coeficientes de reparto del Sr^{2+} sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)_2$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y - en mezclas agua-acetona.

P_{Sr}

V/m	pH	20% acet	40% acet	60% acet
200	3	8.7×10^2	7.7×10^2	3.0×10^3
200	4	1.4×10^3	8.7×10^2	3.0×10^3
200	5	2.2×10^3	1.4×10^3	2.2×10^3
200	6	2.2×10^3	1.2×10^3	3.0×10^3
200	7	3.0×10^3	1.2×10^3	1.4×10^3
200	8	8.7×10^2	6.8×10^2	1.0×10^3
200	9	1.7×10^3	1.2×10^3	1.0×10^3
200	10	7.7×10^2	6.8×10^2	2.4×10^2

Los resultados de las dos tablas precedentes se han representado en la figura 83.

En esta ocasión tampoco se observa fijación de los cationes $\text{Zn}(\text{II})$ y $\text{Ca}(\text{II})$ sobre el cambiador. El $\text{Cd}(\text{II})$ se fija algo más y los coeficientes de reparto más elevados se obtienen para el $\text{Sr}(\text{II})$ cualquiera que sea la concentración de acetona empleada en solución. Se observa que, para ambos cationes, la fijación disminuye conforme aumenta el pH.

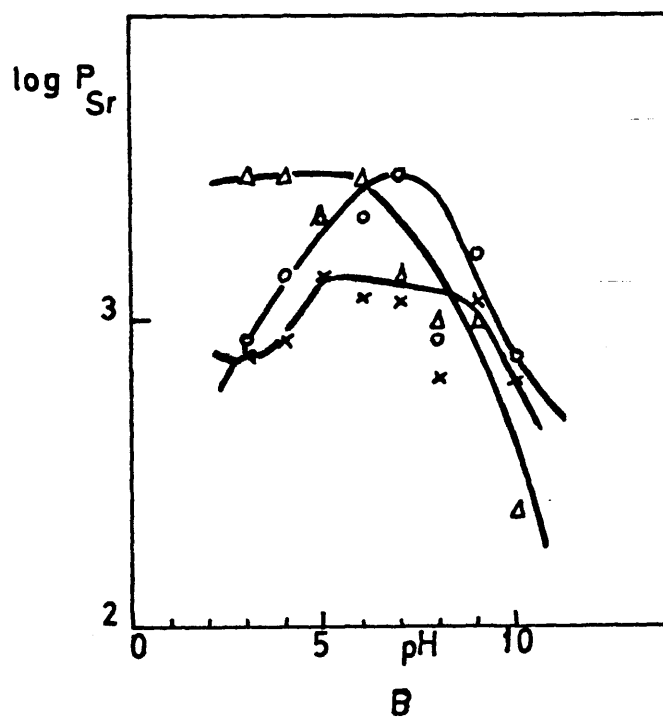
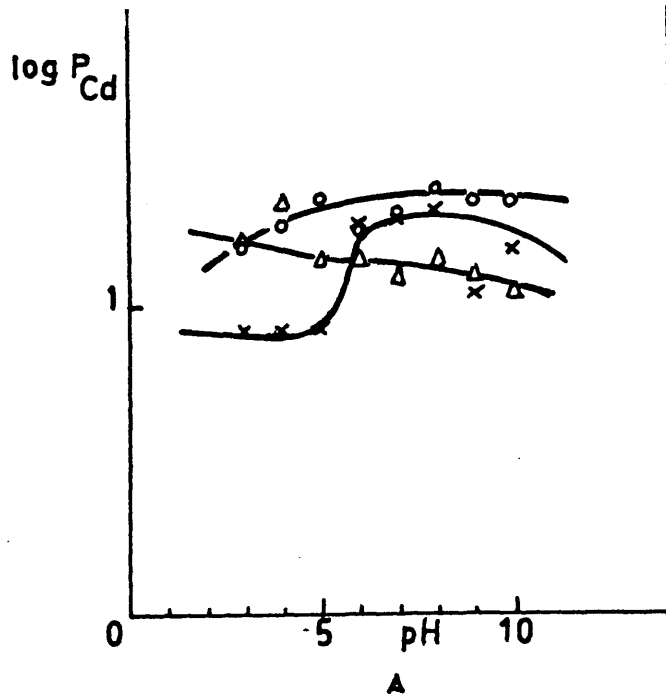


FIG. 83 - Variación de la fijación de los cationes Cd(II) (A) y Sr(II) (B) sobre $\text{PZr(NH}_4^+)_2$, en función del pH, en medios complejantes de AEDT y en mezclas agua-acetona.

○ - 20%, × - 40% y △ - 60% acetona.

III.7.1.6.- Estudio comparativo de los coefi-
cientes de reparto de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II) y
Sr(II) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$, en función de la concentración de
disolvente orgánico y a pH tamponados, en medios de AEDT

Hemos elegido tres pH diferentes pa
ra la realización de este estudio comparativo. Por ello,
se han representado gráficamente las variaciones de los-
coeficientes de reparto de los cationes estudiados a pH
4,7 y 10, en función de la concentración de disolvente or
gánico en solución.

En la figura 84 se representa la va
riación de los coeficientes de reparto de los cationes -
en función de la concentración de metanol en solución. Se
comprueba que el Zn(II) es el catión que no se fija so -
bre la matriz cambiadora, los coeficientes de reparto de-
Cd(II) y Ca(II) son medianamente elevados y el Sr(II) es
el que alcanza la mayor fijación.

En la figura 85 se ha representado -
el mismo estudio, realizado en función de la concetración
de etanol en solución. En esta ocasión los cationes Ca(II)
y Zn(II) no se fijan en absoluto sobre el $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$, el
Cd(II) se fija moderadamente y el Sr(II), al igual que pa
ra el caso anterior, es el más fuertemente fijado.

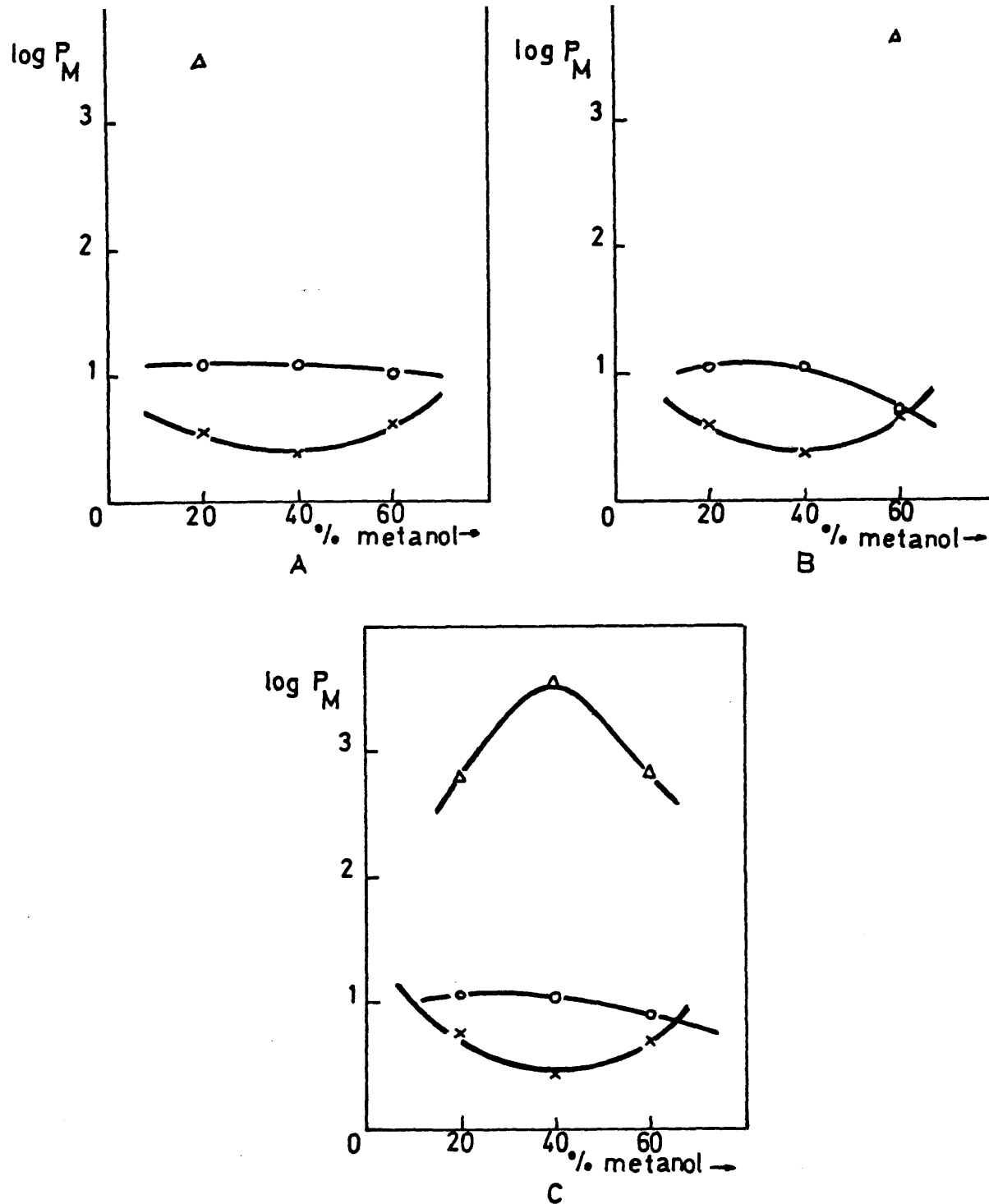


FIG. 84 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de metanol en solución y a pH tamponados: A- pH=4; B - pH=7 y C - pH=10
 ○ - Cd(II), ×- Ca(II) y Δ- Sr(II)

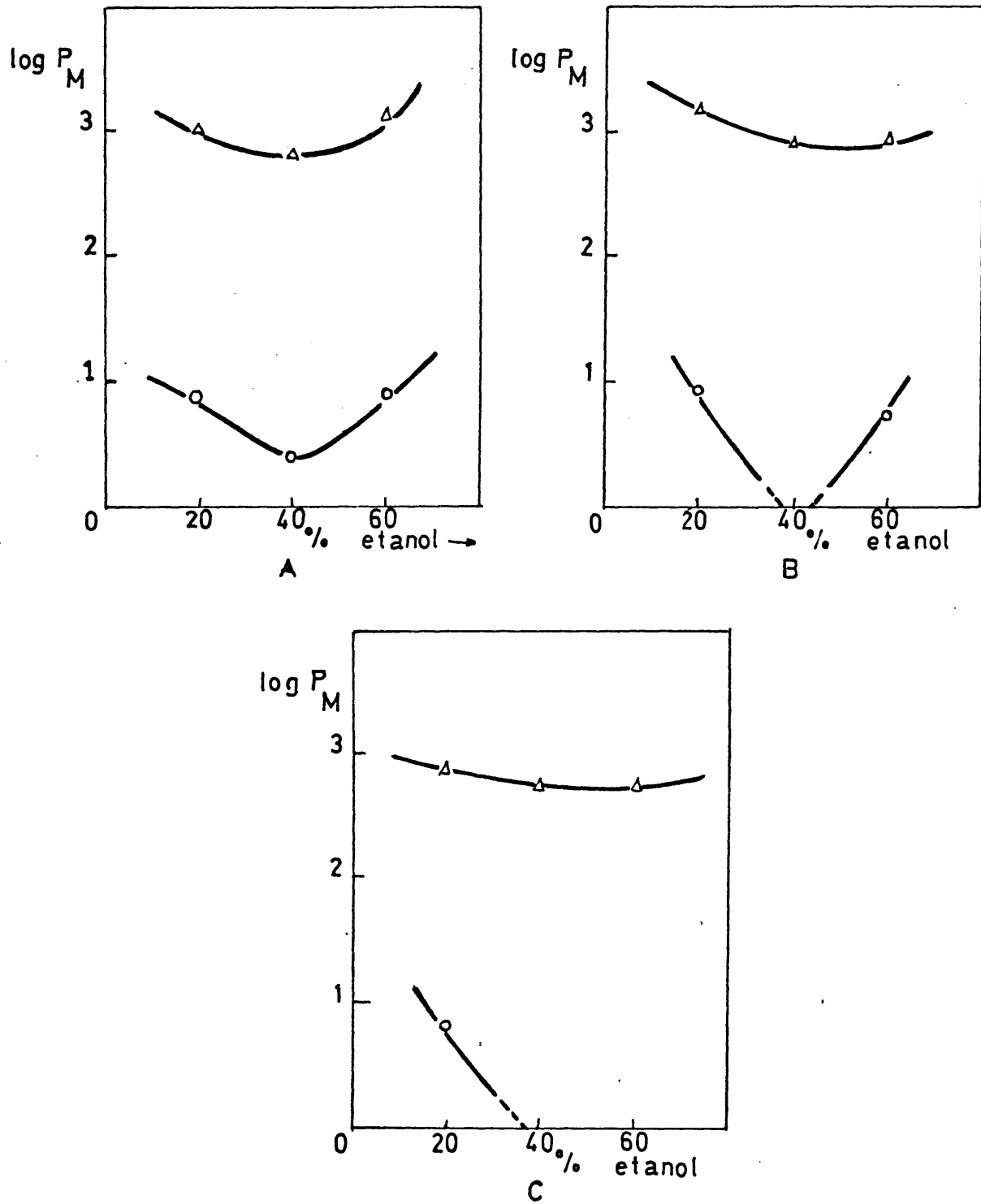


FIG. 85 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de etanol en solución y a pH tamponados: A - pH=4, B - pH=7 y C - pH=10
 \circ - Cd(II) y Δ - Sr(II)

El empleo de acetona en solución -- produce un efecto similar al expuesto más arriba; los cationes Ca(II) y Zn(II) no se fijan sobre el cambiador, mientras que los coeficientes de reparto obtenidos para el Sr(II) son siempre los más elevados, tomando valores intermedios los del Cd(II) . Los resultados se representan en la figura 86.

A la vista de las representaciones gráficas podemos apreciar que el Zn(II) será fácilmente eluído de una microcolumna formada por $\text{PZr(NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$ cual -- quiera que sea el tipo y la concentración de disolvente orgánico empleado. El Ca(II) se eluirá, asimismo, fácilmente cuando empleamos en solución etanol o acetona puesto -- que, en esas condiciones, no se fija sobre la matriz cambiadora. Se observa que el Cd(II) alcanza valores siempre moderados para sus coeficientes de reparto, lo cual hace pensar en su posible elución y separación del Sr(II) , el más fijado en todos los casos, para cualquier tipo y concentración de disolvente orgánico empleado.

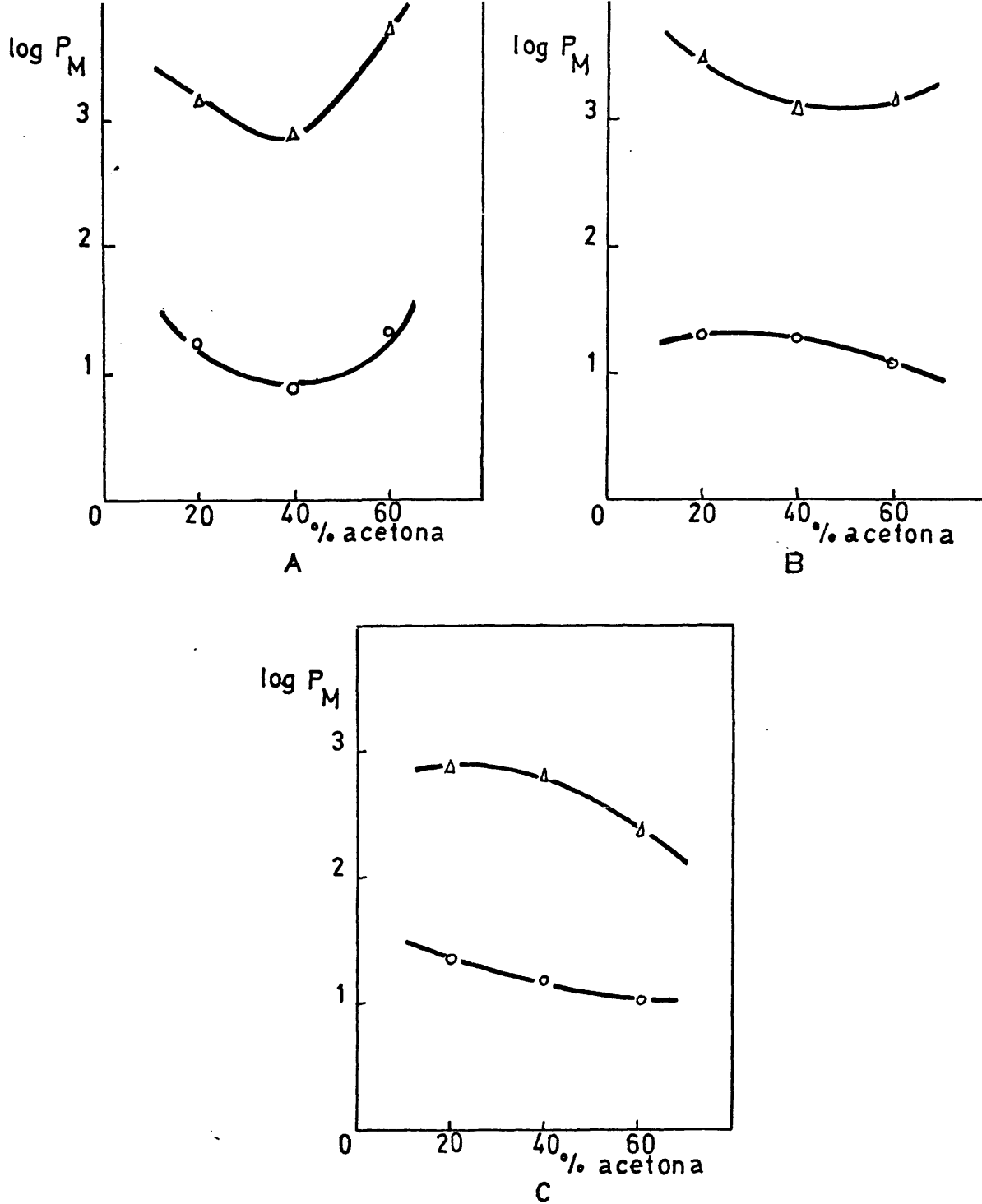
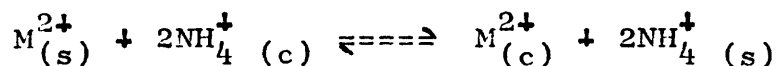


FIG. 86 - Variación de $\log P_M$ en función de la concentración de acetona en solución y a pH tamponados: A - pH=4, B - pH=7 y C - pH=10
 o - Cd(II) y Δ - Sr(II)

III.7.1.7.- Discusión de los resultados

En las figuras 79 a 83 hemos representado la variación de los coeficientes de reparto de los cationes Zn(II), Cd(II), Ca(II) y Sr(II) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\frac{1}{2}}$, en función del pH, cuando empleamos en solución AEDT como complejante y en mezclas agua-metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona en distintas proporciones.

El empleo de un complejante en solución como el AEDT desplazará el equilibrio



hacia la izquierda, formándose complejos cargados negativamente que no podrán fijarse sobre la matriz cambiadora. En ese caso la expresión del coeficiente límite condicional de reparto vendrá dada por:

$$P_o' = \frac{/\text{M}^{2+}/_c}{/\text{M}^{\text{II}}/_s}$$

donde $/\text{M}^{\text{II}}/_s$ es la concentración total de catión en solución, es decir:

$$/\text{M}^{\text{II}}/_s = /\text{M}^{2+}/_s + /\text{MY}^{2-}/_s$$

siendo la constante condicional de disociación del complejo

$$K'_{\text{MY}} = \frac{/\text{Y}/_s /\text{M}^{2+}/_s}{/\text{MY}^{2-}/_s} = K_{\text{MY}} \times \alpha_{\text{Y(H)}}$$

Suponiendo que ni el catión metálico ni el complejo dan reacciones parásitas, la expresión del coeficiente aparente de reparto será finalmente:

$$P'_o = \frac{[M^{2+}]_c}{[M^{2+}]_s + \frac{[Y][M^{2+}]_s}{K'_{MY}}} = \frac{[M^{2+}]_c}{[M^{2+}]_s \left[1 + \frac{[Y]}{K'_{MY}} \right]}$$

$$= \frac{P_o}{1 + \frac{[Y]}{K_{MY} \alpha_{Y(H)}}} = \frac{P_o}{\alpha_{M(Y)}} \quad \text{de donde}$$

$$\log P'_o = \log P_o - \log \alpha_{M(Y)}$$

Esta expresión corresponde a las -- curvas teóricas que no en todos los casos coinciden con las experimentales.

Conforme aumenta el pH, $\log P'_o$ va -- siendo mayor, pero al mismo tiempo K'_{MY} va disminuyendo -- con lo que llega un momento en que se produce un máximo -- en la adsorción o fijación de los cationes.

En nuestro estudio se observa que -- el AEDT evita la fijación del Zn(II) sobre el cambiador -- para cualquier disolvente orgánico empleado en solución. Asimismo, los cationes Cd(II) y Ca(II) apenas se fijan y -- el Sr(II) es el único que lo hace en mayor proporción, si

bien, conforme aumenta el pH de la disolución, disminuye, -
como norma general, el valor de sus coeficientes de re -
parto, pasando por un máximo entre pH 4 y 6.

Podemos deducir que será probable -
conseguir la separación del Sr(II) del resto de los ca -
tiones estudiados, ya que aquel quedará retenido sin difi -
cultad en una columna cromatográfica formada por -----
 $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$, mientras que Zn(II), Ca(II) y Cd(II) podrán --
eluirse con facilidad.

III.8.- Estudio experimental de la elución cromatográfica de diversos cationes bivalentes en columnas de fosfato de circonio.

Exponemos a continuación la serie - de experiencias realizadas acerca de la elución cromatográfica de los cationes $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$ y $Ba(II)$ en columnas cuya fase estacionaria está formada por un fosfato de circonio sintetizado por nosotros mediante precipitación cinéticamente controlada.

El primer problema que se plantea - con la matriz cambiadora empleada, es la gran pérdida de carga que se produce en las columnas, debido principalmente al pequeño tamaño de partícula del fosfato de circo - nio obtenido. La dificultad se puede eliminar por distintos procedimientos:

- mezclando el fosfato de circonio con un producto poroso e inerte que haga disminuir la pérdida de - carga por aumento de la porosidad de la columna cambiadora.

- aumentando la velocidad de paso mediante un incremento de la presión en el interior de la columna.

- combinando ambos procedimientos.

El problema consiste en encontrar - la sustancia adecuada a mezclar con el cambiador, habien-

do pensado en nuestro caso en el polvo de vidrio que, como veremos a lo largo de nuestras experiencias, da buenos resultados.

Para obtener el polvo de vidrio de tamaño de partícula apropiada, hemos triturado trozos de tubo de vidrio en un mortero de hierro, tamizándolo posteriormente al tamaño adecuado y lavándolo cuidadosamente con ácido clorhídrico y agua destilada. Con ello se obtiene un polvo de tamaño de partícula bastante uniforme que mezclado con el fosfato de circonio da lugar a una masa pulverulenta en la que las partículas de vidrio se rodean de partículas de fosfato de circonio, aumentando la porosidad de la columna y disminuyendo notablemente la pérdida de carga.

La presión adecuada en el interior de la columna se consigue conectándola a una bala de N_2 comercial, regulándola con ayuda de los manómetros a fin de obtener el caudal apropiado de salida del efluente por la columna.

La técnica de elución cromatográfica consiste en equilibrar primeramente la columna, que estará formada por una cierta cantidad de cambiador mezclado con polvo de vidrio, mediante el paso por ella de un pequeño volumen de eluyente a fin de colocarla en las condiciones en que vamos a efectuar la elución cromatográfica -

fica. El paso siguiente es la fijación del catión (de concentración conocida) en la cima de la columna, midiendo la velocidad de paso a través de ella a fin de regular el caudal. Por último se hace pasar el eluyente elegido a la velocidad apropiada. El efluente se recoge mediante un colector de fracciones según va saliendo de la columna, en fracciones de 2 ml/tubo. Cada fracción se valora con AEDT, factorizado previamente, empleando NET como indicador metalocrómico.

Hemos empleado la técnica de separación por elución y cambio de eluyente para hacer las operaciones más rápidas.

III.8.1.- Cálculo del número y altura equivalente de los platos teóricos de las columnas de intercambio.

Como ya se expuso en la parte teórica, una curva de elución puede ser empleada para proceder al cálculo del número de platos teóricos contenidos en la columna correspondiente, así como la altura equivalente de los mismos. El cálculo de la altura del plato teórico equivalente se lleva a cabo según la expresión:

$$h = \frac{L}{N}$$

donde L es la longitud real de la columna de intercambio empleada y N el número de platos teóricos equivalentes de la misma. Este número puede calcularse de dos formas diferentes (252):

a - A partir de la concentración máxima del pico de elución, es decir:

$$N = 2 \pi \left(\frac{V C_M}{q_o} \right)^2$$

siendo V el volumen de eluyente al que aparece dicho máximo y q_o la cantidad total de soluto eluido.

b - Según el hábito de la curva de elución, llevándose a cabo prácticamente a partir de la determinación

de δv , que es el volumen de efluente para el que la concentración de soluto eluido es superior a $C_M/e = 0.37C_M$, por lo que finalmente

$$N = 8 \left(\frac{V_A}{\delta v} \right)^2$$

donde V es el volumen de efluente al que aparece el máximo de la curva de elución y δv la magnitud ya definida.

Ahora bien, como vemos, el número de platos teóricos y, por consiguiente, sus alturas correspondientes, dependen directamente del volumen de efluente - al que aparece el máximo de concentración, así como de la anchura de la banda de elución. Cuanto mayor sea dicho volumen y menor la anchura de la banda, mayor será el número de platos teóricos. Por otra parte, el volumen al que aparece el máximo de concentración es función del coeficiente de reparto, así como de la masa de la matriz de que está compuesta la columna. Del mismo modo podemos decir que la altura del plato teórico, así como la eficacia de la columna, dependen de las condiciones en las que se haga la elución. Por ello, exponemos en la tabla siguiente los resultados de los cálculos de N y h para algunos cationes y eluyentes.

Cálculo del número y altura equivalente de los platos teóricos de las columnas de intercambio

Catión	Cambiador	Columna	Eluyente	Nº platos	Altura del plato teórico equivalente
Zn^{2+}	0.5 g $PZr(H^+)$ ± ↓ 1g polvo vidrio	2.9x0.8 cm	ClH 1M ↓ n-propa- nol (60%)	22	1.31 mm
			ClH 1M ↓ n-propa- nol (50%)	20	1.41 mm
			ClH 0.5M ↓ n-propa- nol (50%)	32	0.90 mm
		5.6x0.6	ClH 0.1M ↓ n-propa- nol (50%)	312	0.09 mm
Cd^{2+}	0.5g $PZr(H^+)$ ± ↓ 1g polvo vidrio	2.9x0.8	ClH 1M ↓ n-propa- nol (60%)	37	0.79 mm
			ClH 1M ↓ n-propa- nol (50%)	8	3.62 mm
			ClH 0.5M ↓ n-propa- nol (50%)	32	0.90 mm
		5.6x0.6	ClH 0.1M ↓ n-propa- nol (50%)	72	0.40 mm
Ca^{2+}	0.5g $PZr(H^+)$ ± ↓ 1g polvo vidrio	2.9x0.8	ClH 1M ↓ n-propa- nol (50%)	20	1.41 mm
			ClH 0.5M ↓ n-propa- nol (50%)	83	0.35 mm
		5.6x0.6	ClH 1M ↓ metanol (20%)	104	0.28 mm
Ba^{2+}	0.5g $PZr(H^+)$ ± ↓ 1g polvo vidrio	2.9x0.8	ClH 1M ↓ metanol (20%)	76	0.38 mm

III.8.2.- Estudio experimental de la elución-
cromatográfica de los cationes $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$ y --
 $Ba(II)$ empleando columnas de $PZr(H^+)^{\pm}$ y ClH como eluyen-
te,variando su concentración y la constante dieléctrica-
del medio.

Describimos a continuación la serie de experiencias realizadas relativas a la elución de los cationes Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} y Ba^{2+} , primero de forma individual a fin de determinar las condiciones óptimas, y, después, conjuntamente.

A la vista de los coeficientes de reparto obtenidos en el estudio previo realizado para -- los cuatro cationes, hemos comprobado que los valores más pequeños para su fijación se dan cuando empleamos $PZr(H^+)^{\pm}$ y eluyentes de pH muy bajos (menor o igual a 1). Por lo -- tanto, hemos de utilizar como eluyente ClH en distintas -- concentraciones, variando la constante dieléctrica del me -- dio mediante el empleo de diferentes disolventes orgánicos.

Empleamos en todas nuestras experiencias columnas formadas por 0.500 g de $PZr(H^+)^{\pm}$ y 1.000 g de polvo de vidrio, mezclándolos adecuadamente a fin de --

conseguir una masa perfectamente homogénea con la que rellenamos, indistintamente, columnas de 0.5 cm ó 0.8 cm de diámetro.

Los datos referentes a las velocidades de fijación y elución así como al tipo y tamaño de la columna se exponen en las tablas correspondientes.

Otra variable a fijar es la velocidad de paso por la columna, siendo necesario regular el caudal para que se puedan normalizar todas las operaciones que se realicen en la misma, es decir, la velocidad de fijación de los cationes así como la de elución deben estar perfectamente determinadas.

Después se regula el colector de fracciones de forma que se recojan unos 2 ml de efluente por tubo.

A partir de los resultados experimentales referentes a la variación de los coeficientes de reparto de los cationes estudiados, en función del pH de la disolución, hemos seleccionado el eluyente más idóneo para realizar la elución de cada catión en su caso.

III.8.2.1.- Elución cromatográfica de Zn(II)

En primer lugar, se empleó como eluyente la mezcla ClH 1M con 60% de n-propanol, consiguiendo la elución, prácticamente total, de 1.13 mg de Zn^{2+} fijados en forma de 1 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn } 2 \times 10^{-3}\text{M}$, a pH 4.5 tamponado, sobre una columna formada por 0.500 g de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ mezclados homogéneamente con 1.000 g de polvo de vidrio, siendo las dimensiones de la columna $2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$ y necesitándose tan sólo un pequeño volumen de efluente (figura 87 A).

Con objeto de llevar a cabo posibles separaciones de este catión de sus mezclas con otros -- (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+}) pensamos que sería conveniente intentar la elución de la misma masa de Zn^{2+} , fijada en idénticas condiciones sobre la microcolumna ya descrita, empleando como eluyente ClH de menor concentración. Así, se utilizó en un segundo intento ClH 0.1M con 60% de n-propanol, consiguiendo eluir el catión de forma prácticamente total, si bien fue preciso duplicar el volumen de efluente obteniéndose un pico no muy neto, al encontrarse ya el catión muy diluido. Debido a esta dispersión en la concentración, decidimos probar otros eluyentes, comenzando por eluir 1.13 mg de Zn^{2+} de la forma ya descrita y emplean-

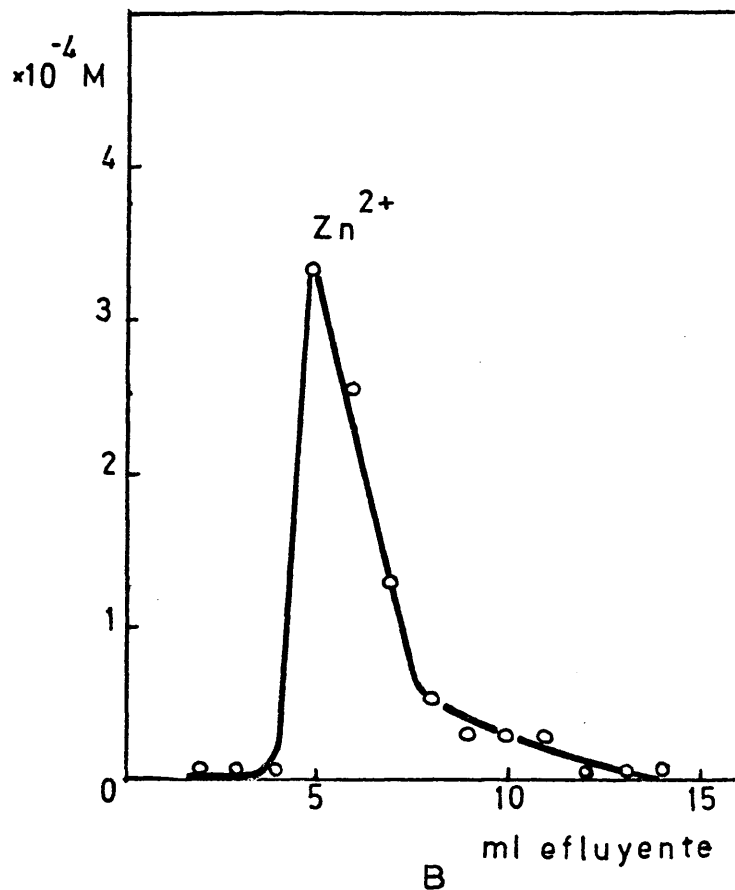
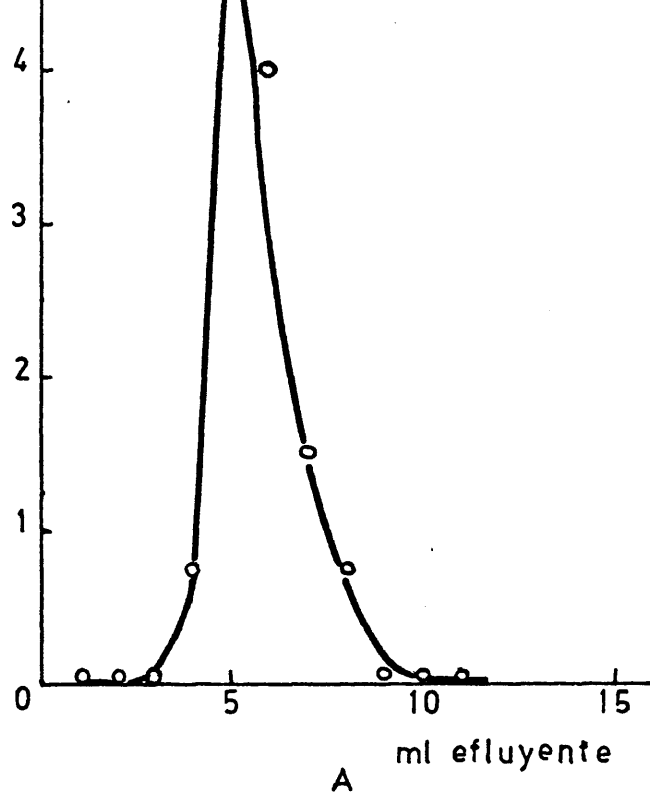


FIG. 87 - Curvas de elución de Zn^{2+}
 Columna: 0.5 g $PZr(H^+)$ + 1.0g polvo de vidrio
 Eluyente: A- ClH 1M + 60% n-propanol
 B- ClH 0.5M + 50% n-propanol

do en esta ocasión ClH 0.2M con un 40% de n-propanol. Se consiguió una elución bastante mejor, si bien, aún se encontró demasiado diluido.

Se probó después la mezcla ClH 0.1M con 50% de n-propanol consiguiendo la elución del catión de forma prácticamente total (la misma masa de Zn^{2+} , fijada en las condiciones ya descritas) (figura 88 B). Fue necesario un volumen considerable de efluente aunque la curva de elución obtenida fue totalmente satisfactoria.

Se empleó a continuación ClH 0.5M con un 50% de n-propanol como eluyente, consiguiendo, asimismo, la elución prácticamente total del catión (figura 87 B).

Posteriormente hemos empleado como eluyente ClH 1M con 50% de n-propanol y comprobando que, en estas condiciones, el Zn^{2+} empieza a eluirse enseguida obteniendo una buena curva de elución (figura 88 A).

Los resultados obtenidos en nuestras experiencias se detallan en las tablas 148 y 149

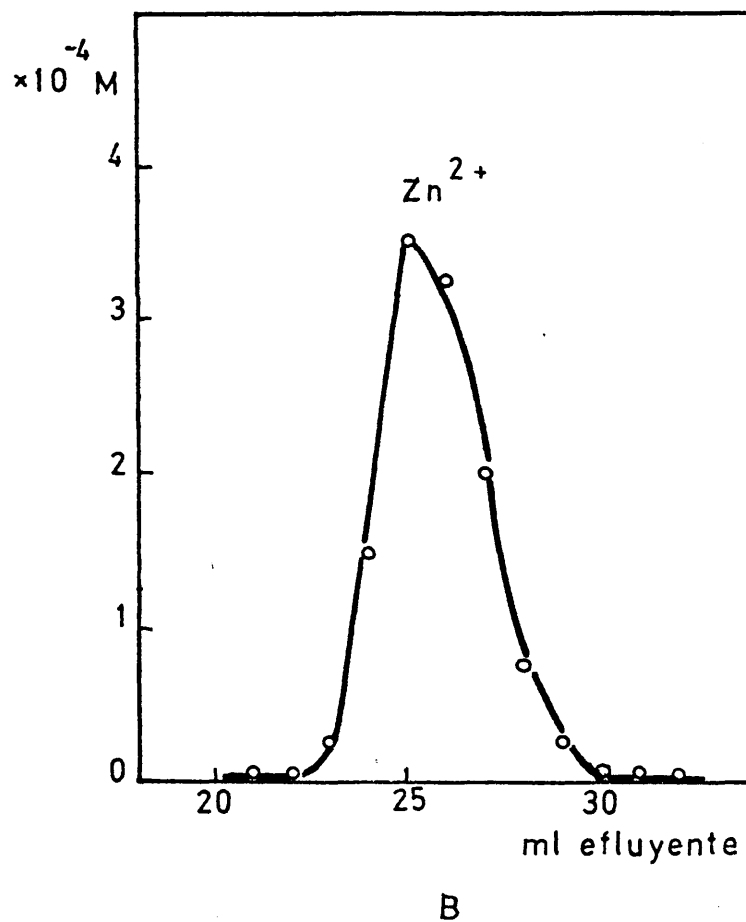
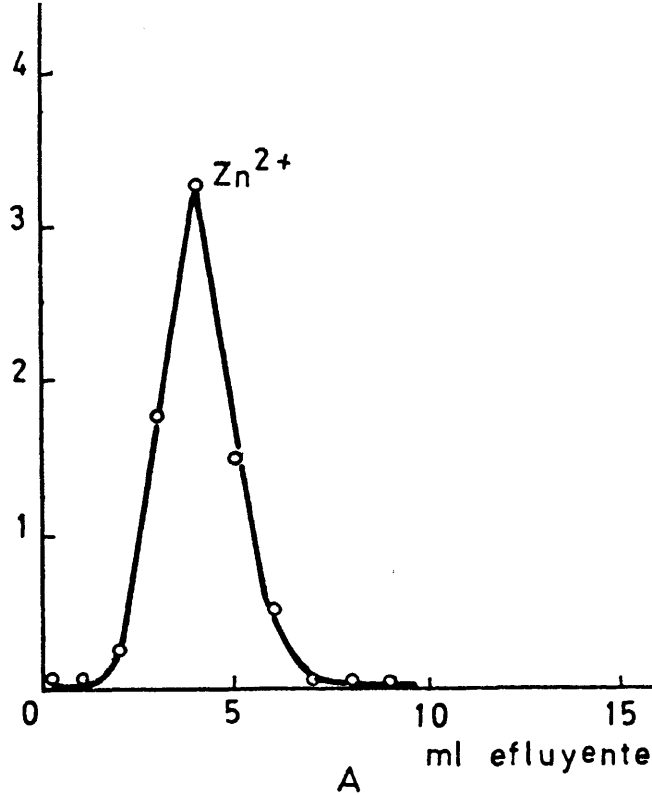


FIG. 88 - Curvas de elución de Zn^{2+}
 Columna: 0.5 g $PZr(H^+)^{\frac{1}{2}}$ + 1.0 g polvo vidrio
 Eluyentes: A - ClH 1M + 50% n-propanol
 B - ClH 0.1M + 50% n-propanol

III.8.2.2.- Elución cromatográfica de Cd(II)

De igual forma que para el caso del Zn(II) hemos intentado la elución de 1 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd}$ -- 1×10^{-3} M, correspondiente a una masa de Cd^{2+} de 1.12 mg, -- fijado sobre una columna formada por 0.5 g de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ -- mezclados homogéneamente con 1.0 g de polvo de vidrio, de dimensiones $2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$. Hemos empleado diferentes mez -- clas como eluyente y hemos fijado el catión a pH 4.5 tam -- ponado.

En primer lugar se intentó la elu -- ción empleando ClH 1M con un 60% de n-propanol consiguien -- do resultados plenamente satisfactorios (figura 89 A).

En un segundo intento se empleó ClH 0.1M con 60% de n-propanol consiguiendo la elución del -- catión de forma prácticamente total, si bien se duplicaba el volumen de efluente y el catión se encontraba muy di -- luído. Para subsanar este inconveniente se pensó en pro -- bar otras concentraciones de ClH comenzando por el elu -- yente formado por la mezcla ClH 0.2M con 40% de n-propa -- nol. Se consiguió una elución bastante mejor, si bien el -- Cd^{2+} se encontró todavía demasiado diluido.

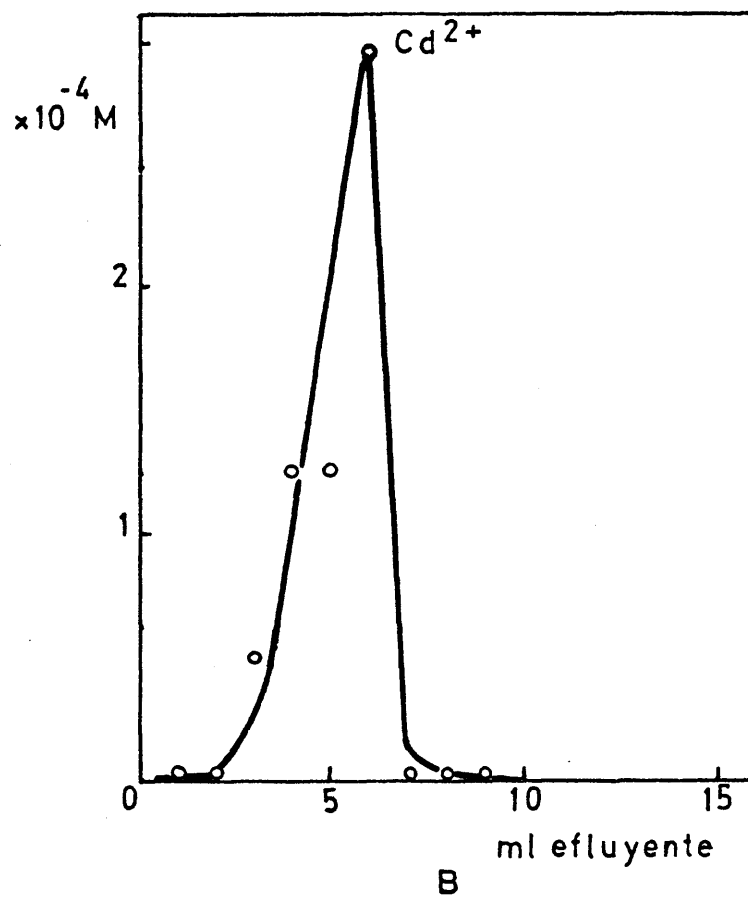
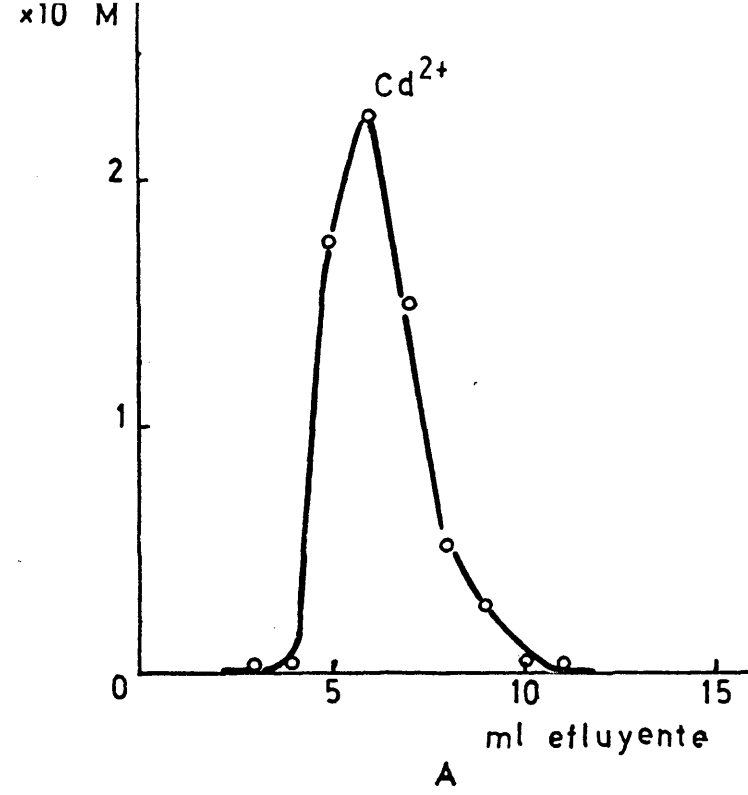


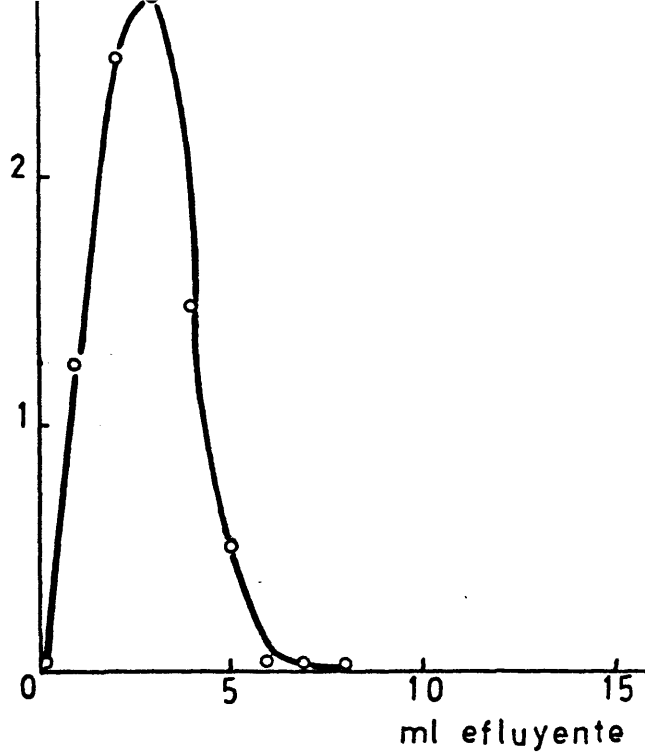
FIG. 89 - Curvas de elución de Cd^{2+}
 Columna: 0.5g $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}} + 1.0\text{g}$ polvo vidrio
 Eluyentes: A- ClH 1M + 60% n -propanol
 B- ClH 0.5M + 50% n -propanol

A continuación empleamos como eluyente ClH 0.1M con un 50% de n-propanol, consiguiendo una buena elución de los 1.12 mg de Cd^{2+} , si bien se precisó un volumen considerable de eluyente (figura 90 B).

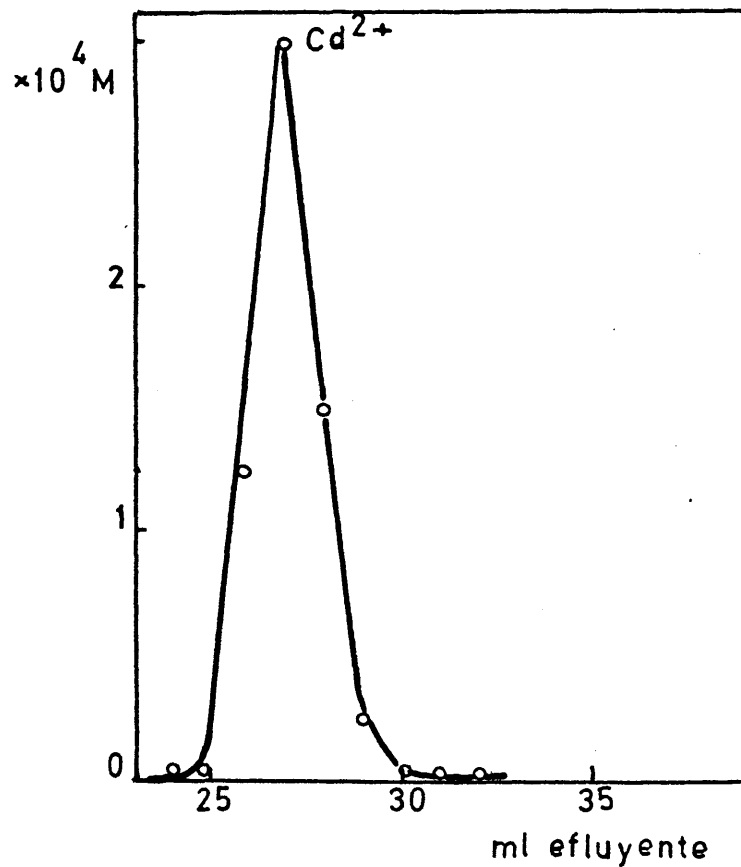
Posteriormente se probó la mezcla formada por ClH 0.5M con 50% de n-propanol, eluyendo en forma prácticamente total la misma masa del catión Cd^{2+} con poco volumen de eluyente (figura 89 B).

Por último, se empleó como eluyente ClH 1M con 50% de n-propanol. En esta ocasión la masa de catión fijada fue de 2.24 mg de Cd^{2+} , consiguiendo su elución de forma prácticamente total con muy poco volumen de eluyente (figura 90 A).

Los resultados obtenidos se detallan en la tabla 149 y en la 148 se exponen los datos referentes al nº y altura de los platos teóricos equivalentes de las columnas en las condiciones empleadas. Las curvas de elución correspondientes se han representado en las figuras 89 y 90.



A



B

FIG. 90.- Curvas de elución de Cd^{2+}

Columna: 0.5g $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\frac{1}{2}} + 1.0\text{g}$ polvo vidrio

Eluyentes: A- ClH 1M + 50% n-propanol

B- ClH 0.1M + 50% n-propanol

III.8.2.3.- Elución cromatográfica de Ca(II)

Siguiendo la misma sistemática empleada para los cationes Zn(II) y Cd(II) se intentó la elución de 0.40 mg de Ca^{2+} , fijados a pH 4.5 tamponado sobre una microcolumna formada por 0.5 g de $\text{PZr(H}^+)^{\pm}$ mezclados homogéneamente con 1.0 g de polvo de vidrio, siendo sus dimensiones de $2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$

A la vista de los resultados obtenidos respecto a los coeficientes de reparto del Ca(II) parece posible conseguir su elución empleando como eluyente ClH a distintas concentraciones mezclado con disolventes orgánicos.

Creímos conveniente ensayar un eluyente formado por ClH 0.1M con 50% de n-propanol a fin de conseguir una separación del Ca(II) respecto al Zn(II) o al Cd(II). Después del paso de 100 ml de eluyente a través de la columna no obtuvimos ningún resultado positivo por lo que desistimos.

Es importante destacar que empleando concentraciones más elevadas de ClH sí conseguiríamos eluir el catión fácilmente, pero no hemos ensayado con --

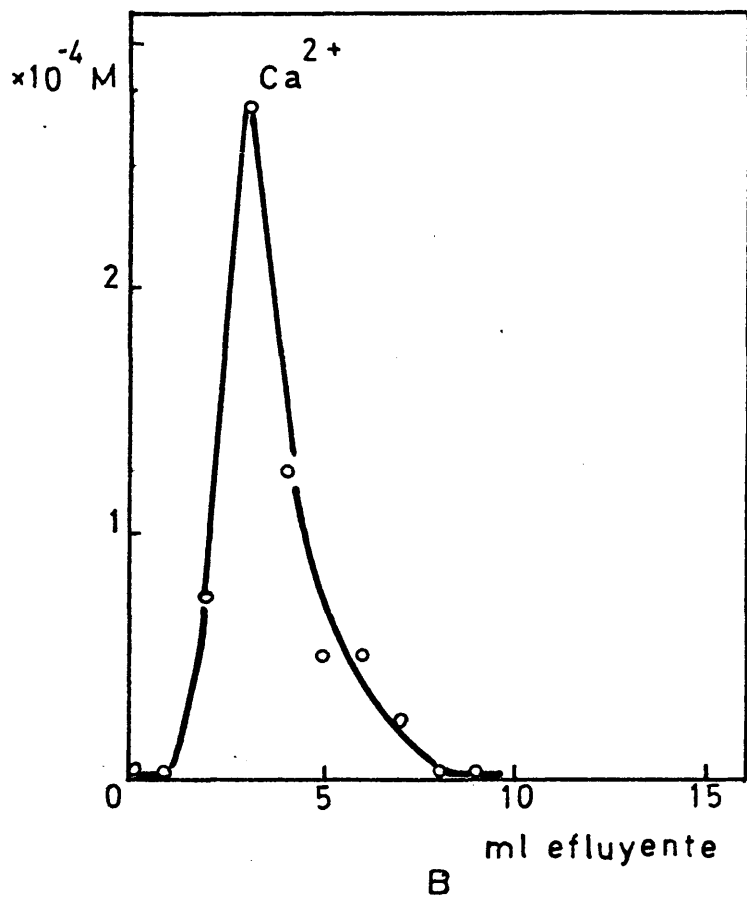
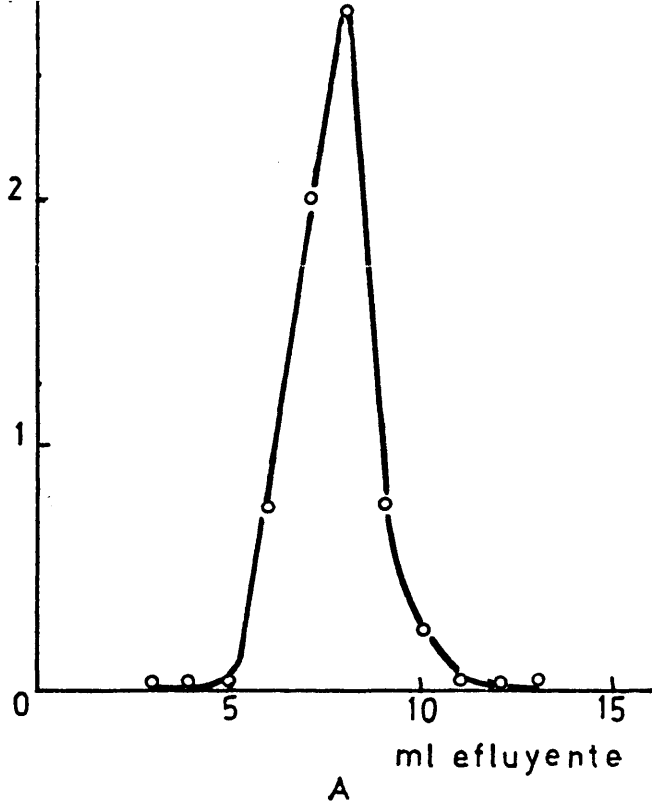


FIG. 91 - Curvas de elución de Ca^{2+}
 Columna: 0.5g $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ + 1.0g polvo vidrio
 Eluyentes: A- ClH 0.5M + 50% n-propanol
 B- ClH 1M + 50% n-propanol

todas las empleadas para Zn(II) y Cd(II) a fin de buscar los posibles límites para conseguir separaciones entre las parejas Zn-Ca y Cd-Ca.

Sin embargo probamos el eluyente formado por ClH 0.5M con 50% de n-propanol, consiguiendo una buena curva de elución con poco volumen de eluyente (figura 91 A). Esto corrobora nuestra suposición de que, para las concentraciones más elevadas de ClH, no será probable conseguir separar el Ca(II) de Zn(II) y Cd(II).

Así mismo, se probó como eluyente ClH 1M con 50% de n-propanol obteniendo resultados plenamente satisfactorios (figura 91 B).

Volviendo a los coeficientes de reparto, obtenidos en el estudio previo realizado, probamos otro eluyente formado, en esta ocasión, por ClH 1M con 20% de metanol consiguiendo una buena curva de elución para los 0.40 mg de Ca^{2+} (figura 92).

Los resultados obtenidos se exponen en las tablas 148 y 149.

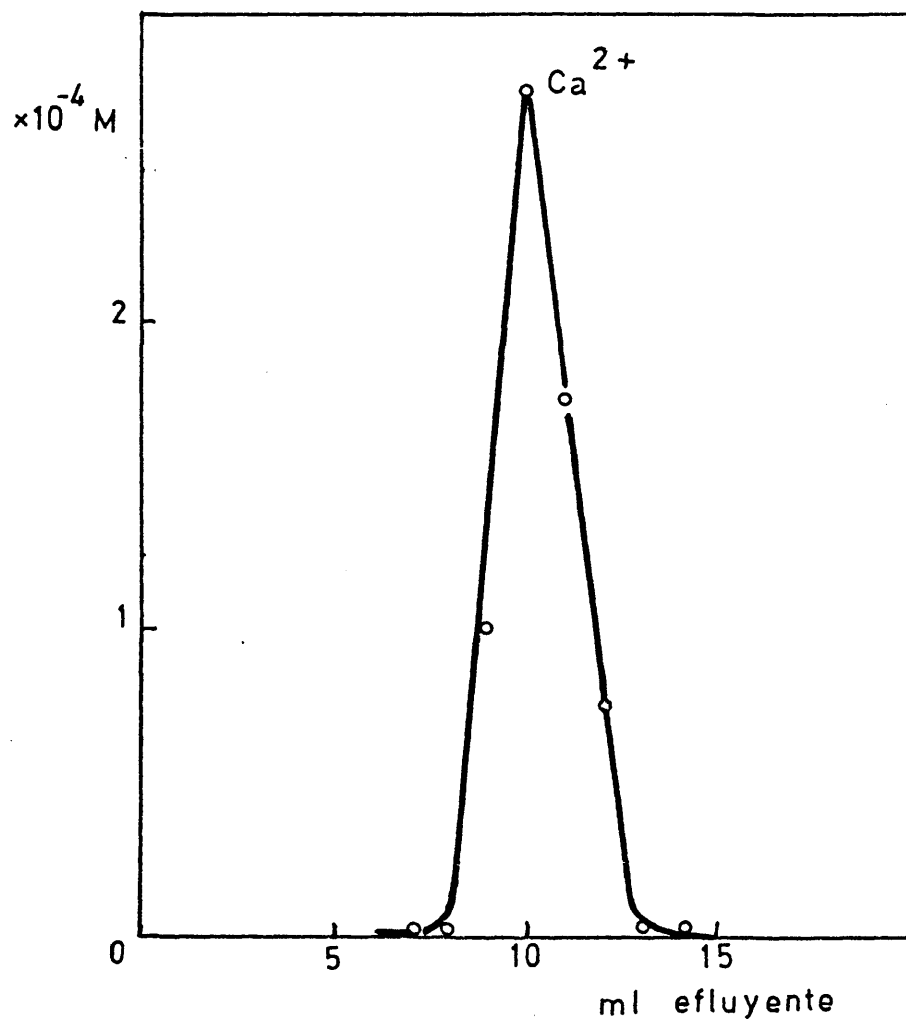


FIG. 92 - Curva de elución de Ca^{2+}
 Columna: $0.5\text{g PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ + 1.0g polvo vidrio
 Eluyente : ClH 1M + 20% de metanol

III.8.2.4.- Elución cromatográfica de Ba(II)

Estudiados los coeficientes de reparto del Ba(II), comprobamos que este catión es el que más se fija sobre la matriz cambiadora $PZr(H^+)^{\pm}$. Por lo tanto, las condiciones para su posible elución son bastante concretas y hemos de basarnos en aquéllas en que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto sean menores.

Así, hemos fijado sobre 0.5g de $PZr(H^+)^{\pm}$ mezclados homogéneamente con 1.0g de polvo de vidrio, 1 ml de $(NO_3)_2Ba$ $1 \times 10^{-3}M$, correspondiente a una masa de 1.37 mg de Ba^{2+} . Posteriormente, hemos intentado su elución empleando ClH 1M con un 20% de metanol, obteniendo una buena curva de elución representada en la figura 93.

Los resultados referentes al nº y altura del plato teórico equivalente se exponen en la tabla 148.

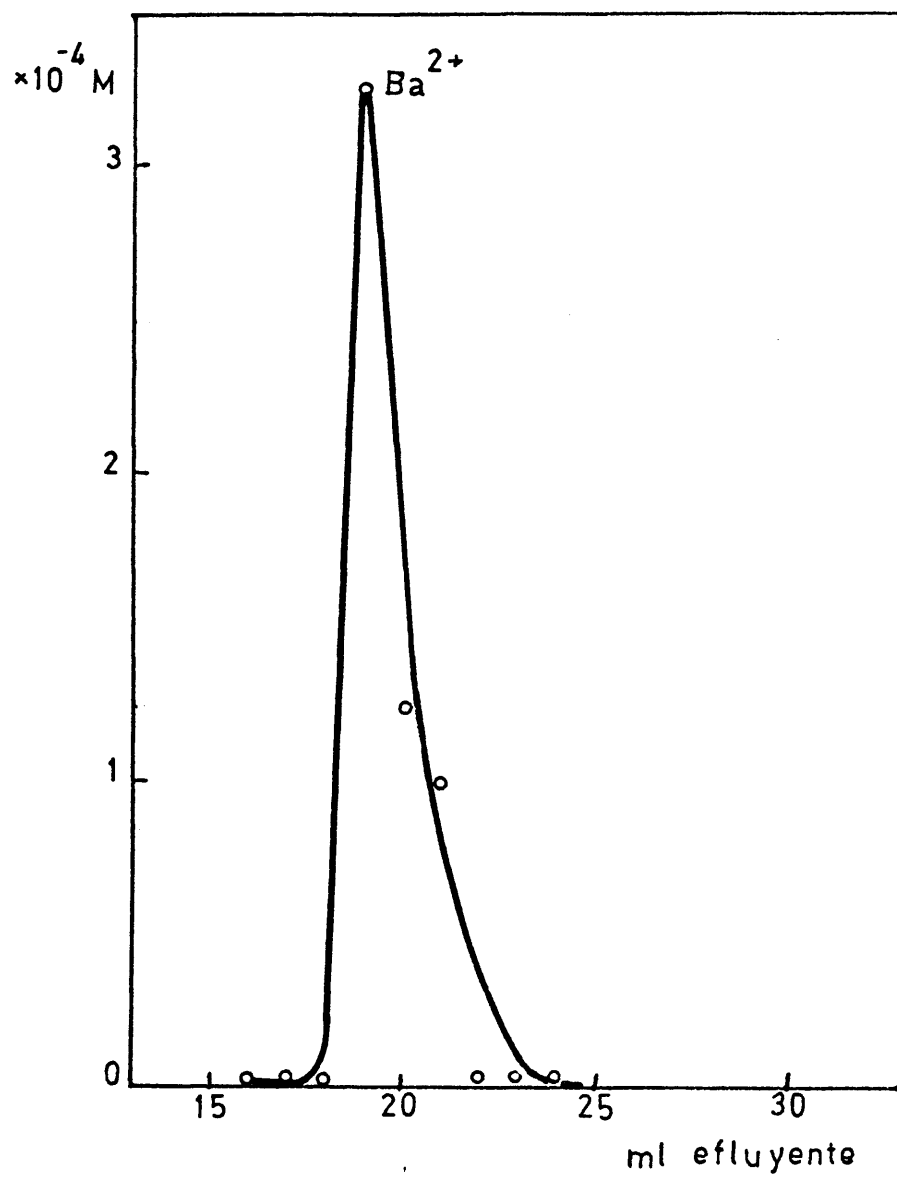


FIG. 93 - Curva de elución de Ba^{2+}

Columna: 0.5g $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ + 1.0g polvo vidrio

Eluyente : ClH 1M + 20% de metanol

Tabla 149

Elución cromatográfica individual de los cationes $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Ca(II)$ y $Ba(II)$ en microcolumnas de $PZr(H)^{+ \ddagger}$, empleando ClH como eluyente, variando su concentración y la constante dieléctrica del medio.

Eluyente	Cambiador	Columna	Catión a eluir(mg)	Vel. fij. ml/min	Vel. el. ml/min	V máx. (ml)
ClH 1M + n-propa-nol(60%)	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Zn^{2+} -1.13$	0.80	1.0	5
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Cd^{2+} -1.12$	0.70	1.10	6
ClH 1M + n-propa-nol(50%)	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Zn^{2+} -1.13$	0.90	1.0	4
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Cd^{2+} -2.24$	0.85	1.0	3
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Ca^{2+} -0.40$	0.70	1.10	3
ClH 0.5M + n-propa-nol(50%)	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Zn^{2+} -1.13$	0.80	0.85	5
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Cd^{2+} -1.12$	0.80	0.90	6
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Ca^{2+} -0.40$	1.0	1.10	8
ClH 0.1M + n-propa-nol(50%)	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	5.6x0.6	$Zn^{2+} -1.13$	0.80	0.90	25
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	5.6x0.6	$Cd^{2+} -1.12$	0.70	0.90	27
ClH 1M + metanol (20%)	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Ca^{2+} -0.40$	0.60	0.90	10
	$0.5g\ PZr(H)^{+ \ddagger} + 1.0g\ polvo\ vidrio$	2.9x0.8	$Ba^{2+} -1.37$	0.65	0.75	19

III.8.3.- Estudio experimental de la elución-
cromatográfica de Ca(II), Sr(II), Ba(II), Zn(II) y Cd(II) -
sobre columna formada por PZr^{\pm} empleando mezclas de sa -
les amónicas en medios hidroorgánicos como eluyente

Hemos intentado la elución de 1 ml-
de $(NO_3)_2Cd$ $1 \times 10^{-3}M$ empleando como eluyente INH_4 en dis-
tintas concentraciones, a diferentes pH y con diversos di-
solventes orgánicos, sobre columnas formadas por $PZr(NH_4)^{\pm}$.

Los resultados obtenidos confirman-
nuestra suposición de que los cationes se eluyen de la -
columna con relativa facilidad siempre que el coeficien-
te de reparto, obtenido en el estudio previo realizado, en
las condiciones de elución, sea menor o igual a 10. El Cd^{2+} ,
según los resultados obtenidos, se fija con mayor intensi-
dad sobre $PZr(NH_4)^{\pm}$ en medios de INH_4 que sobre $PZr(H^+)^{\pm}$
en medios de ClH . Por lo tanto el Cd^{2+} no será fácilmen-
te eluído en columnas de este tipo en las condiciones --
mencionadas.

Como los valores obtenidos para los
coeficientes de reparto del resto de los cationes estu-
diados, sobre $PZr(NH_4)^{\pm}$ en medios de INH_4 son más elevados
que los obtenidos para el Cd^{2+} , no hemos intentado su elu-
ción por considerarlo innecesario, ya que parece lógico -
que no consigamos resultados satisfactorios.

III.8.4.- Estudio de la elución y separación-
cromatográfica de los componentes de diversas mezclas bi-
narias formadas por Zn(II), Cd(II), Ca(II) y Ba(II) en co-
lumnas de PZr(H⁺)[±], empleando diversos eluyentes a pH ≤ 1

A la vista de los resultados obtenidos en la elución por separado de los distintos cationes estudiados, hemos intentado la separación de componentes de diversas mezclas binarias. Así:

1 ml de (NO₃)₂Zn 2x10⁻³M + 1 ml de (NO₃)₂Cd 1x10⁻³M fijados en medios de pH 4.5 (tamponados). Empleamos como eluyente ClH 0.1M con 60% de n-propanol y según las previsiones teóricas, a la vista de las curvas de elución de ambos cationes por separado, en la práctica debe ser posible la elución de ambos conjuntamente, si bien es necesario un gran volumen de eluyente, por lo que salen muy diluidos y no se consigue una buena curva de elución.

Posteriormente intentamos la separación y elución de:

1 ml de (NO₃)₂Zn 2x10⁻³M + 1 ml de (NO₃)₂Ca 1x10⁻³M, fijados en medio de pH 4.5 (tamponado), empleando como eluyente ClH 0.5M con 50% de n-propanol, consiguiendo la elución conjunta de ambos cationes en un volumen pequeño de efluyente.

Probamos a continuación la técnica del cambio de eluyente y, para ello, fijamos en primer lugar 1 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Zn } 2 \times 10^{-3}\text{M}$ + 1 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca } 1 \times 10^{-3}\text{M}$, a pH 4.5 tamponado. Empleamos en principio ClH 0.1M con 50% de n-propanol como eluyente, consiguiendo la elución del Zn^{2+} si bien fue necesario un gran volumen de eluyente, a pesar de lo cual se obtuvo una buena curva de elución, pues el catión no se encontró muy diluido.

En este punto cambiamos de eluyente pasando a emplear ClH 1M con 50% de n-propanol, no consiguiendo, sin embargo, la elución del Ca^{2+} en un volumen de 60 ml. Probamos otro eluyente, en este caso ClH 1M con un 20% de metanol, consiguiendo la elución del catión, si bien saliendo muy diluido, debido probablemente al volumen de eluyente tan elevado pasado por la columna.

Probamos a separar la mezcla formada por 1 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Cd } 1 \times 10^{-3}\text{M}$ + 1 ml de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca } 1 \times 10^{-3}\text{M}$, fijados a pH 4.5 (tamponado). Empleamos como eluyente ClH 1M con 50% de n-propanol consiguiendo la elución conjunta de ambos cationes con un pequeño volumen de eluyente.

Al no conseguir la separación, intentamos el cambio de eluyente para lo cual fijamos, de nuevo, ambos cationes en las mismas condiciones y empleamos como primer eluyente ClH 0.1M con 50% de n-propanol, consiguiendo la elución del Cd^{2+} si bien fue preciso un gran

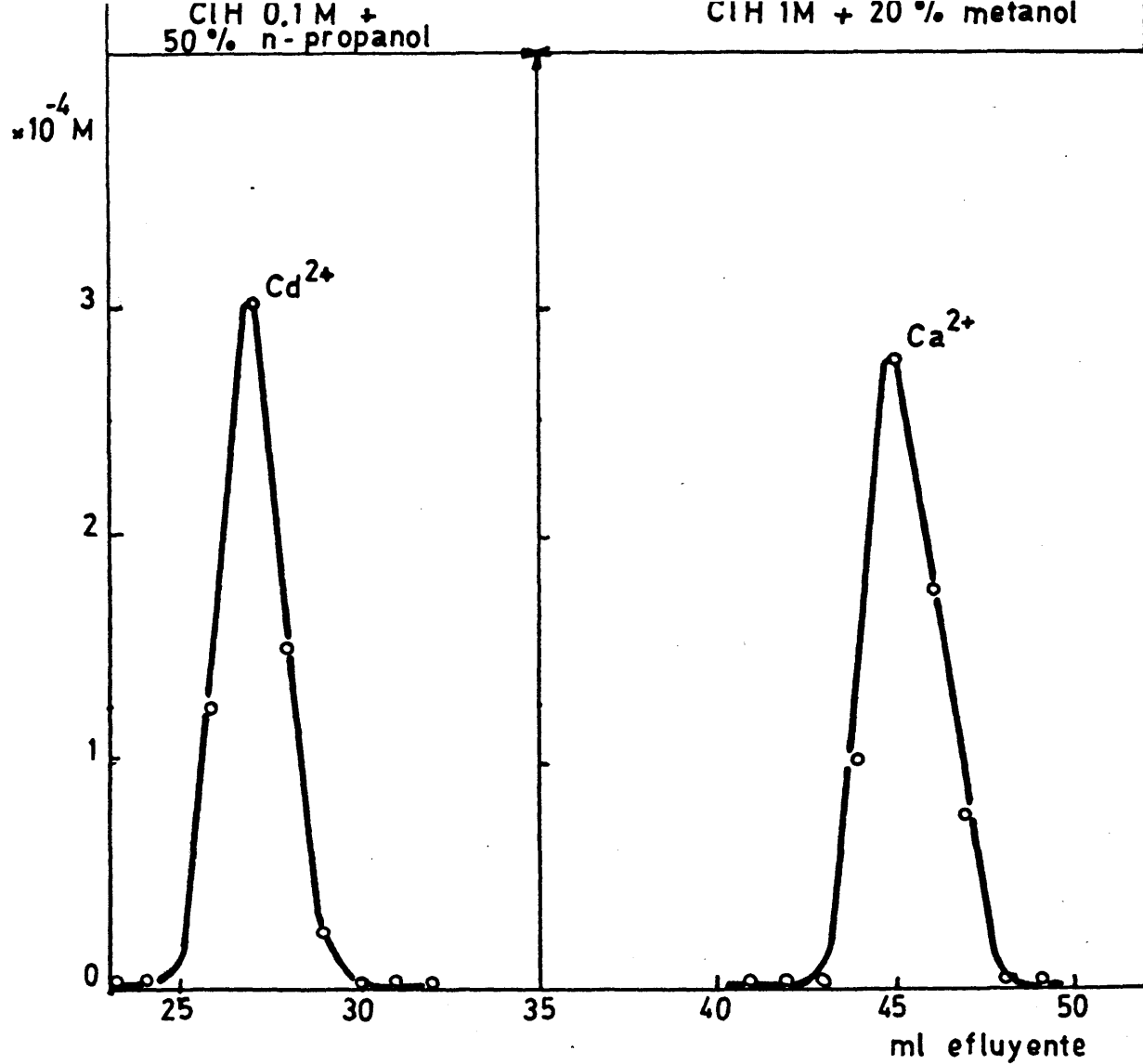


FIG. 94 - Separación de Cd^{2+} y Ca^{2+} empleando la técnica del cambio de eluyente.

Columna : 0.5g $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ + 1.0g polvo vidrio

Tabla 150

Elución y separación cromatográfica de los
cationes Cd^{2+} y Ca^{2+} sobre columna de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$

Cambiador	$0.500 \text{ g PZr}(\text{H}^+)^{\pm} + 1.000\text{g polvo vidrio}$
Columna	Longitud = 2.9 cm Diámetro = 0.8 cm
Equilibrado	$\text{ClH } 0.1\text{M} + \text{n-propanol (50\%)}$
Masa cationes a fijar y eluir	1.12 mg de Cd^{2+} + 0.40 mg de Ca^{2+}
Velocidad fijación	0.80 ml/min
Eluyente	$\text{ClH } 0.1\text{M} + \text{n-propanol (50\%)}$
Velocidad elución	1.00ml/min
Elemento eluido	Cd^{2+} $V_{\text{máx.}} = 27 \text{ ml}$
Eluyente	$\text{ClH } 1\text{M} + \text{metanol (20\%)}$
Velocidad elución	0.90 ml/min
Elemento eluido	Ca^{2+} $V_{\text{máx.}} = 45 \text{ ml}$

volumen de eluyente a pesar de lo cual el catión no se en-
contró muy diluído. En este punto cambiamos de eluyente ¹-
empleando ClH 1M con un 20% de metanol con lo que conse-
guimos la elución prácticamente total del Ca^{2+} con un vo-
lumen aceptable de eluyente y en forma no muy diluída.

Los resultados se exponen en la ta-
bla 150 y se representan en la figura 94.

IV.- CONCLUSIONES

1 - Hemos llevado a cabo la preparación de una matriz cambiadora inorgánica de tipo catiónico mediante la técnica de precipitación cinéticamente controlada, comprobando las propiedades físico-químicas del producto sintetizado.

A - Por análisis químicos clásicos se ha comprobado la fórmula empírica del cambiador, resultando ser: $(\text{PO}_4\text{H})_2\text{ZrO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

B - Los análisis termogravimétricos revelan que el producto empleado en nuestras experiencias posee una elevada estabilidad térmica hasta unos 1000°C , lo que es importante a la hora de su empleo en medios de temperatura elevada.

C - Hemos comprobado la pureza del producto sintetizado mediante análisis por difracción de rayos X y espectrofotometría IR.

2 - A fin de comprobar la capacidad de intercambio del fosfato de circonio hemos trazado la correspondiente curva de neutralización relativa al equilibrio de intercambio $\text{Na}^+ - \text{H}^+$, observando que, a pesar de tratarse de un producto cristalino, no se obtienen puntos de equivalencia definidos, deduciéndose la existencia de grupos funcionales formados por ácidos débiles en el interior de la red cristalina.

3 - Hemos estudiado la variación de la capacidad de intercambio con el pH en medios formados por mezclas de agua-metanol y agua-acetona en distintas proporciones (20,40 y 60% en volumen), con ayuda de las curvas de neutralización. Se ha comprobado que la capacidad aparente de intercambio es muy elevada en general, variando con el disolvente orgánico empleado y su proporción en la disolución. La máxima capacidad de intercambio se produce entre pH 6 y 11 y se comprueba que a partir de ese pH el producto se hidroliza. La capacidad aparente de intercambio es mayor en medio acetona y disminuye conforme aumenta la proporción de disolvente en solución.

4 - Se ha llevado a cabo el estudio de las leyes generales de los cambiadores, ley de Walton, ley de Rothmund-Kornfeld e isothermas de intercambio, en medios formados por agua-metanol y agua-acetona al 20,40 y 60 % en volumen. Se comprueba que el producto sintetizado cumple dichas leyes, si bien en todos los casos, el empleo de disolvente orgánico en solución provoca el aumento de la fijación de Na^+ ó K^+ sobre el cambiador.

5 - Se ha realizado el estudio de la cinética de fijación de diversos cationes bivalentes sobre $\text{PZr}(\text{H}^+)$ en medios formados por agua-metanol y agua-acetona al 20,40 y 60% en volumen. El tiempo de agitación ha variado entre 30 segundos y dos horas y se comprueba que el equi

librio de intercambio se alcanza en todos los casos antes de los cinco minutos de agitación.

6 - Se ha llevado a cabo el estudio de los equilibrios de intercambio H^+ -metal bivalente (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}) sobre fosfato de circonio en forma H^+ , em - pleando medios formados por mezclas de agua y metanol, -- etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona (10, 20, ... 60% - en volumen) y en función del pH de la disolución (1, 2, 3, 3.5, 4, 4.5, 5 y 5.5).

A - A fin de realizar una comparación entre nuestro producto y un PZr sintetizado en los labora- torios Bio-Rad de California (U.S.A.) hemos llevado a cabo algunas experiencias con este fosfato.

Como norma general, observamos dos - zonas de pH muy acusadas en las que los coeficientes de - reparto de los cationes alcanzan los valores máximos (ha - cia pH 2 y 4). Es importante resaltar que el empleo de -- tampón monocloraacético-monocloraacetato con el que fija - mos el pH a los valores 3 y 3.5, influye de alguna forma en el comportamiento del sistema. Esto es atribuible a un aumento en la estabilidad de los complejos monocloraace - tato y acetato en disolución, como consecuencia del des - censo de la constante dieléctrica; estabilidad no compen - sada por el poder de fijación de la matriz empleada.

Se observa, asimismo, que cuando la -

concentración de disolvente orgánico llega a ser del 30% se producen anomalías de diversos tipos tal como si esa concentración produjera una situación límite en el comportamiento del sistema.

B - Respecto al estudio realizado para el $PZr(H^+)$ sintetizado por nosotros, lo primero que se observa es la gran diferencia con los resultados obtenidos en el caso del PZr Bio-Rad. A partir de pH 4 la fijación de los cationes es, en general, absoluta. Este diferente comportamiento probablemente tenga su explicación en la diferencia de tamaño de partícula de ambos cambiadores, pues el sintetizado por nosotros, a pesar de su mayor cristalinidad, es mucho más fino que el Bio-Rad, con lo que probablemente además de los fenómenos de intercambio se produzca conjuntamente adsorción del catión sobre la matriz por aumento de su superficie específica.

Se comprueba que la fijación de todos los cationes es menor a pH bajo y va aumentando en general conforme aumenta el pH y la concentración de disolvente orgánico en disolución, si bien en ocasiones se producen inversiones. Es importante destacar aquí la gran afinidad del cambiador por el Ba^{2+} que se fija más fuertemente que los demás cationes a cualquier pH y para cualquier concentración de disolvente orgánico en solución.

7 - Hemos transformado mediante reacción de -

intecambio $H^+ - NH_4^+$ el fosfato de circonio en forma H^+ intercambiable a fosfato de circonio en forma NH_4^+ .

8 - Hemos llevado a cabo el estudio de los -- equilibrios de intercambio NH_4^+ - metal bivalente (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+}) sobre $PZr(NH_4^+)$ a $pH = 4.8$ tamponado, en función de la concentración de sales amónicas en -- disolución y empleando medios formados por mezclas de -- agua y metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona al 0, 20, 40 y 60% en volumen.

A - En primer lugar hemos realizado el - estudio empleando $PZr(NH_4^+)$ Bio-Rad y NO_3NH_4 en disolu -- ción, variando su concentración, en series de 8 disoluciones, de 1 M a 0.001 M.

En esta ocasión hemos limitado el - estudio a los cationes Zn^{2+} y Cd^{2+} y los disolventes metanol y acetona.

En el caso del Zn^{2+} y para ambos disolventes orgánicos se observa que los valores obtenidos para sus coeficientes de reparto son mayores para concentraciones menores de disolvente orgánico en solución y - aumentan conforme disminuye la concentración de NO_3NH_4 , siendo máximos en el caso de que no exista disolvente orgánico alguno en el medio.

Para el Cd^{2+} sucede algo semejante - cuando empleamos metanol en disolución; sin embargo, al -- tratarse de acetona, los valores máximos para la fijación

se producen cuando su concentración en disolución es del 20%.

Se observa,asímismo,un mínimo en la fijación del Zn^{2+} sobre la matriz cambiadora cuando la concentración de NO_3NH_4 en solución oscila entre 0.5 y 0.25 M.

Los coeficientes de reparto obtenidos son mayores para el caso en que empleamos metanol como disolvente orgánico que cuando se trata de acetona.

B-1 - Hemos llevado a cabo un estudio totalmente análogo al descrito para el $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$ Bio-Rad empleando el producto sintetizado por nosotros mediante precipitación cinéticamente controlada.Hemos variado la concentración de NO_3NH_4 en solución desde 0.6 M a 0.001M en series de 8 disoluciones.

En general,se comprueba que la fijación de los cationes disminuye muy poco cuando empleamos NO_3NH_4 en solución,si bien aumenta conforme disminuye la concentración de dicha sal y se aumenta la del disolvente orgánico empleado.Cuando la concentración de NO_3NH_4 llega a ser menor o igual a 0.01M en la disolución,los coeficientes de reparto obtenidos son tan elevados que hacen suponer una total fijación del catión en estudio.

Es importante señalar que,en casi todos los casos,los valores obtenidos para los coeficientes de reparto del Sr^{2+} pasan por un mínimo para concentraciones de NO_3NH_4 comprendidas entre 0.5 y 0.15 M.

B-2 - Hemos realizado un estudio análogo empleando INH_4 en solución, variando su concentración entre 0.5 M y 0.001 M en series de 8 disoluciones.

Como norma general, de acuerdo con el estudio teórico realizado, los valores que obtenemos para los coeficientes de reparto de todos los cationes son sensiblemente menores que los obtenidos en otras condiciones, si bien para el Cd^{2+} y cualquier tipo de disolvente orgánico empleado, podemos apreciar que cuando la concentración de INH_4 es 0.25 M la fijación es mucho menor, descendiendo incluso más cuando empleamos acetona.

De acuerdo con los pK de formación de los diversos complejos yodurados, se observa que los valores obtenidos para los coeficientes de reparto del Cd^{2+} disminuyen en mayor proporción y sin embargo no lo hacen en la proporción que debieran los del Zn^{2+} , debido a la gran facilidad de este catión para formar fosfato de cinc que contrarreste el posible efecto complejante del I^- en solución.

Se ha observado, asimismo, que la fijación de los cationes aumenta conforme decrece la concentración de INH_4 y aumenta la del disolvente orgánico.

9 - Se ha llevado a cabo el estudio de los equilibrios de intercambio NH_4^+ - metal bivalente (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+}) sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4)^{\frac{1}{2}}$ empleando en solución AEDT como complejante en concentración 100 veces mayor a la de catión, empleando en solución NO_3NH_4 y medios for

mados por agua y metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol y acetona al 20, 40 y 60% en volumen.

Como puede observarse en las figuras donde se representan las variaciones de los coeficientes de reparto de los cationes estudiados, en función del pH, en presencia de AEDT en medios hidroorgánicos y sobre $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)$, no en todos los casos las curvas experimentales se aproximan a las teóricas que vienen dadas por la expresión:

$$\log P'_0 = \log P_0 - \log \alpha_{M(Y)}$$

donde P'_0 es el coeficiente límite condicional de reparto, P_0 es el coeficiente límite de reparto y $\alpha_{M(Y)}$ el coeficiente de Schwarzenbach que tiene en cuenta las reacciones secundarias en disolución de los cationes estudiados. El comportamiento más o menos aproximado al ideal, de los cationes estudiados, depende de varios factores, siendo de gran importancia la estabilidad de los complejos con el AEDT y el número atómico del catión. Así, entre el Zn^{2+} y el Cd^{2+} , que tienen igual constante de formación con el AEDT, existe una diferencia de afinidad notable por el fosfato de circonio en presencia de AEDT. El Zn^{2+} es un catión más ligero y por regla general cuanto más ligeros sean los cationes menor será su afinidad por una matriz-cambiadora. Por ello, a pesar de formar complejo con el AEDT de la misma estabilidad que el Cd^{2+} , éste es fijado generalmente mientras que el Zn^{2+} no lo es en ninguno de los casos estudiados.

Por ello estos medios constituyen -

una poderosa arma para modificar la selectividad de un catión por un cambiador.

Por otra parte, se observa que el Sr^{2+} es el catión que presenta el comportamiento más parecido al ideal entre todos los cationes estudiados. Las curvas experimentales de sus coeficientes de reparto presentan casi siempre el mismo hábito: un aumento del valor desde pH ácidos hasta medios débilmente ácidos, donde se produce el máximo en la fijación, y a partir de aquí, cuando aumenta el poder complejante del AEDT, una disminución brusca en la fijación, llegando a la inhibición total.

Las desviaciones del comportamiento ideal deben ser interpretadas considerando otros fenómenos paralelos a los de formación de complejos en disolución, como puede ser la formación de especies muy estables en el interior del cambiador (fosfatos poco solubles, pares iónicos de gran estabilidad, etc.) distinto grado de hidratación del catión según el disolvente orgánico empleado, etc.

Se observa que, a medida que disminuye la constante dieléctrica del disolvente orgánico empleado (del metanol al iso-propanol), disminuye el número de cationes fijados por el cambiador. Así, en presencia de metanol se fijan Cd^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+} ; en presencia de etanol Cd^{2+} y Sr^{2+} solamente; en presencia de n-propanol únicamente Ca^{2+} y Sr^{2+} y de iso-propanol solamente el Sr^{2+} . Cuando se emplea acetona se fijan Cd^{2+} y Sr^{2+} .

Se comprueba que, en nuestras condi-

ciones experimentales, el Sr^{2+} siempre es fijado por la matriz, con la particularidad de que los valores de sus coeficientes de reparto son extraordinariamente elevados, dependiendo, además, fuertemente del pH del medio y de la concentración de disolvente orgánico, únicamente en la zona de pH en que se produce la máxima complejación del catión por el AEDT.

Consecuencia de estos hechos es que pueda emplearse el $\text{PZr}(\text{NH}_4^+)^{\pm}$ en la fijación selectiva -- del Sr^{2+} en medios formados por mezclas hidrorgánicas en presencia de AEDT y a pH bajos.

Los factores de separación entre el Sr^{2+} y los demás cationes fijados, son en todos los casos prácticamente del orden de 100 e incluso de 1000 algunas veces, por lo que puede afirmarse que la retención selectiva del Sr^{2+} de una mezcla formada por los cationes estudiados (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} y Sr^{2+}) está totalmente asegurada empleando nuestras condiciones experimentales. Esto es de gran importancia si se piensa que en medios eluyentes simples en los que se estudian los coeficientes de reparto de todos los cationes, en función del pH, para distintos % en disolvente orgánico, es imposible predecir ninguna separación entre ellos dado que los valores de sus coeficientes de reparto son extraordinariamente parecidos. Algo análogo sucede en el caso del empleo de sales amónicas no complejantes (NO_3NH_4) y el cambiador en forma NH_4^+ . En el caso del empleo de INH_4 , como ya dijimos anteriormente, la fijación del Cd^{2+} queda inhibida en parte

debido a la formación de complejos yodurados suficientemente estables en medios de baja constante dieléctrica, como los empleados en nuestras experiencias.

10 - Hemos observado que la constante dieléctrica del medio influye considerablemente en la fijación de los cationes sobre el cambiador, ya sea en forma H^+ como NH_4^+ . Podemos concluir que los valores de los coeficientes de reparto de todos los cationes se elevan en general conforme disminuye la constante dieléctrica del medio.

11 - Basándonos en los estudios previos realizados sobre la fijación de los distintos cationes bivalentes sobre el fosfato de circonio, tanto en forma H^+ como NH_4^+ intercambiable, hemos intentado su elución y separación cromatográfica empleando distintos eluyentes.

12 - Hemos conseguido la elución cuantitativa de 1.13 mg de Zn^{2+} empleando microcolumnas de $PZr(H^+)^+$ ($2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$ y $5.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$) con diversas concentraciones de ClH como eluyente, variando la constante dieléctrica del medio, habiéndose calculado además el número y altura de los platos teóricos equivalentes de las columnas empleadas.

13 - Hemos eluido, asimismo, 1.12 mg de Cd^{2+} en microcolumnas de $PZr(H^+)^+$ ($2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$ y $5.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$) empleando como eluyente ClH en diversas concentraciones, va

riando la constante dieléctrica del medio. Hemos realizado el cálculo del número y altura de los platos teóricos equivalentes de las columnas empleadas.

14 - Se ha conseguido la elución cuantitativa de 0.40 mg de Ca^{2+} en microcolumnas formadas por $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ ($2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$ y $5.6 \times 0.6 \text{ cm}^2$) empleando diversos eluyentes formados por ClH en distintas concentraciones y diferentes disolventes orgánicos. Asimismo, hemos calculado el número y altura de los platos teóricos equivalentes de las columnas.

15 - Se ha llevado a cabo la elución cuantitativa de 1.37 mg de Ba^{2+} en microcolumna de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ ($2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$) empleando como eluyente ClH 1M + metanol (20%). El número de platos calculado ha sido de 76 y su altura equivalente de 0.38 mm.

16 - Hemos conseguido la separación y elución cromatográfica de forma totalmente cuantitativa, de 1.13 mg de Cd^{2+} y 0.40 mg de Ca^{2+} en microcolumnas de $\text{PZr}(\text{H}^+)^{\pm}$ ($2.9 \times 0.8 \text{ cm}^2$) empleando la técnica del cambio de eluyente.

17 - De acuerdo con los resultados experimentales obtenidos será factible conseguir separaciones y eluciones de otro tipo empleando microcolumnas de PZr tanto en forma H^+ como NH_4^+ .

V - BIBLIOGRAFIA

- 1 - HELFFERICH, F., "Ion Exchange", Mc Graw-Hill, N.Y., 1962
- 2 - ARISTOTLE, Works, vol. 7, p. 933b, hacia 333a.C. (Clarendon Press, London, 1927)
- 3 - THOMPSON, H.S., J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 68, (1850)
- 4 - WAY, J.T., J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11, 313 (1850), 13, 123, (1852)
- 5 - LEMBERG, J., Z. deut. Geol. Ges., 22, 355 (1870), 28, 519 - (1876)
- 6 - WIEGNER, G., J. Landwirtsch, 60, 111, 197 (1912)
- 7 - HARM, F. y RÜMLER, A., 5th Intern. Congr. Pure Appl. Chem., 1903, 59
- 8 - GANS, R., Jahrb. preuss. Geol. Landesanstalt (Berlin), 26, 179 (1905) y 27, 63 (1906); Zentr. Mineral. Geol., 22, 699, 728 (1913); Ger. Patent 174, 097 y 197, 111, 1906
- 9 - ADAMS, B.A. y HOLMES, E.L., J. Soc. Chem. Ind. (London, 54, 1T (1935))
- 10 - AMPHETT, C.B., Inorganic Ion Exchangers, Elsevier, Amsterdam, 1964
- 11 - CHURMS, I.S.C., S. African Ind. Chemist, 1965, 19, 26, 48, - 68, 87, 148
- 12 - MATEROVA, E.A., BELINSKAYA, F.A., MILITSINA, E.A. y SKABICHEVSKII, P.A., Ionnyi Obmen, Leningr. Gos. Univ. - 1965, 3

- 13 - DEAK, M., Magy. Kem. Lapja, 1969, 24, 316
- 14 - ABE, M. e ITO, M., Nippon Kagaku Zasshi, 1965, 86, 817
- 15 - DUTTA, R. y BANERYI, S.K., Chem. Age India, 1967, 18, 513
- 16 - KORENMAN, Ya.I., Tr. po Khim. i Khim. Tekhnol., 1964, 124
- 17 - KEPAK, F., Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 30, 1464
- 18 - LINDSER, L., AEC Accession No. 13525, Rept. No. KFK-216
- 19 - STAMM, H.H. y KOHLSCHÜTTER, H.W., J. Inorg. Nucl. Chem.,
1965, 27, 2103
- 20 - LEWANDOWSKI, A. y IDZIKOWSKI, S., Chem. Anal. (Warsaw),
1966, 11, 611
- 21 - LEWANDOWSKI, A. , CZEMPLIK, W. y DZIK, A., Zeszyty Nauk.
Univ. Poznaniu, Mat., Fiz. Chem., No. 3, 3 (1960)
- 22 - MOULIK, A.K., CHAKRAVARTI, S.N. y MOKHERJEE, S.K., J. In-
dian Chem. Soc., 1970, 47, 149
- 23 - SHIMOMURA, S., NISHIMARA, Y., KUKUMOTO, Y. y TANASE, Y., -
Eisei Kagaku, 1969, 15, 84
- 24 - KYRIACOU, D., Surface Soil, 1967, 8, 370
- 25 - REYES, E.D. y JURINAK, J.J., Soil Sci. Soc. Amr. Proc. 1967
31, 637
- 26 - Mc. LELLON, W.M., Univ. Microfilms (Ann Arbor. Mich.) --
Order No. 67-12, 840, pp. 376 (1967)
- 27 - LIEPINA, L. y RUPLIS, A., Latvijas PSR Zinatm Akad. Ves-
tis, Kim. Ser., 1965, 545
- 28 - CHUIKO, V.T. y GAVRILYUK, A.I., Visn. L'viv. Derzh. Univ.
Ser. Khim., 1969, No. 11, 49-54
- 29 - KEPAK, F., Czwch. Patent 131,067 (1969)

- 30 - KEPAK, F., Czech. Patent 121,367 (1966)
- 31 - UPOR, E., RONAI, A. y CORBICZ, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung.
1969, 61, 1
- 32 - CHURMS, S. C., J. S. Afr. Chem. Inst., 1966, 19, 108
- 33 - BELOT, Y., GAILLEDREAU, C. y RZEKIECKI, R., Health Phys.,
1966, 12, 811
- 34 - WILLIAMS, K. C., DANIEL, J. L., THOMPSON, W. J., KAPLAN, R. I.
y MAATMAN, R. W., J. Phys. Chem., 1965, 69, 250
- 35 - SCHNEKENBURGER, J., Pharm. Ztg., 1968, 113, 1606
- 36 - TUSTANOWSKI, S., J. Chromatog., 1967, 31, 270
- 37 - HOLYNSKA, B., Rudy Metale Niezelazne, 1965, 10, 54
- 38 - SOLOMIN, G. A. y GOUCHAROVA, T. O., Gidrokhim. Mater., 1968,
48, 143
- 39 - KULESZA, A., Nukleonika 1969, 14, 216
- 40 - VOLYNEC, M. P. y ERMAKOV, A. N., Uspekhi Khim., 1970, 39, -
934
- 41 - BANNASCH, W. y STAMM, H. H., AEC Accession No. 15670, Rept.
No. KFK-233
- 42 - MARKOVA, V. y VYDRA, F., Chem. Listy, 1966, 60, 860
- 43 - UNGER, K. y VYDRA, F., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 1075
- 44 - PARKS, G. A., Chem. Rev., 1965, 65, 185
- 45 - DOLEŽAL, J., HORÁČEK, J., ŠRAMEK, J. y ŠULCEK, Z., Mikro -
chim. Acta, 1966, 38
- 46 - BURWELL, R. L., PEARSON, R. G., HALLER, G. L., TJOK, P. B. y -
CHOCK, S. P., Inorg. Chem. 1965, 4, 1123
- 47 - AGZAMKHODZHAEV, A. A., ZHURAVKEV, L. T. y KISELEV, A. V.,
Izv, AN SSSR, Ser. Khim., 1968, 6, 1186

- 48 - ROSLYAKOVA, N.G. y ALESKOŬSKII, V.B., Zh. Prikl. Khim. -
1966, 39, 795
- 49 - SHEINFAIN, R.Yu. y NEIMARK, I.E., Kinetika i Kataliz. -
1967, 8, 443
- 50 - DIMOV, N., Godishnik Nauchnoizsled. Int. Neftoprerab. -
Neftokhim., 1966, 5, 167
- 51 - TADIOS, Th.F. y LYKLEMA, J., J. Electroanal. Chem. Interfa-
cial Electrochem., 1968, 17, 267
- 52 - KIRICHENKO, L.F. y VYSOTSKII, Z.Z., Dokl. Akad. Nauk SSSR
1967, 175, 635
- 53 - KOHLSCHÜTER, H.W. y SCHAEFER, L., Z. Anal. Chem., 1969, -
245, 129
- 54 - VYDRA, F., Anal. Chim. Acta, 1967, 38, 201
- 55 - KOHLSCHÜTER, H.W., RISCH, A., URGER, K. y VOGEL, K., Ber. -
Bunsenges. Physik. Chem., 1965, 69, 849
- 56 - LEWIS, C.E., Ph.D. Thesis, University of Essex (1968)
- 57 - ALLEN, L.H. y MATIJEVIC, E., J. Colloid Interface Sci.,
1970, 33, 421
- 58 - MAATMAN, R.W., ibid., 1965, 69, 3196
- 59 - RUBIANIK, S.K., BARAN, A.A., STRAZHESKO, D.N. y STRELKO,
V.V., Teor. Eksp. Khim., 1969, 5, 361
- 60 - KIRICHENKO, L.F., STRAZHESKO, D.N. y YANKOVSKAYA, G.F.,
Ukr. Khim. Zh., 1965, 31, 160
- 61 - DALTON, R.W., Mc. CLANAHAN, J.L. y MAATMAN, R.W., J. Co-
lloid Sci., 1962, 17, 207
- 62 - STRELKO, V.V., STRAZHESKO, D.N., SOLSHENKO, N.I., RUBIANIK,
S.K. y BARAN, A.A., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1969, 186, 1362

- 63 - TITIEN, H., J., Phys. Chem., 1965, 69, 350
- 64 - BANNASCH, W., AEC Accession No. 41562, Rept. No. KFK-215, (1964)
- 65 - SAKANOUE, M. y ABE, M., Radioisotopes (Tokyo), 1967, 16, 645
- 66 - SYRKINA, I. G. y MARTINOV, Yu. M., Zh. Fiz. Khim., 1967, 41, 3140
- 67 - VYDRA, F. y MARKOVA, V., Collection Czech. Chem. Commun., 1966, 31, 1398
- 68 - ZAKI, M. R. y ABD-EL-MONEIM, I., Z. Anorg. Allgem. Chem., 1968, 360, 208; 1969, 365, 325
- 69 - DAVIDOV, A. V. y MAROV, I. N., sbornik Soosashdeniie i - adsorbciia radioaktivnikh elementov, Nauka, Moscow, 1965
- 70 - CALETKA, R., Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 30, 983
- 71 - RAIN, J. y KYRŠ, M., Collection Czech. Chem. Commun., 1965 30, 983
- 72 - KRTIL, J. y ZOLARIK, Z., Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 824
- 73 - MAATMAN, R. W., GEERTSEMA, A., VERHAGE, H., BAAS, G. y Du - MEZ, M., J. Phys. Chem., 1968, 72, 97
- 74 - CALETKA, R., Nuclear Res. Inst., Czech. Acad. Sci., Rept. No. UJV 2264-Ch (1969)
- 75 - MAL'TSEVA, N. S. y CZGLOWSKI, Z., Radiokhimiya, 1970, 12, 622
- 76 - MAL'TSEVA, N. S. y CZGLOWSKI, Z., Joint Inst. Nucl. Res., Dubna, USSR, Report JINR P/12-4104 (1968)
- 77 - CALETKA, R. y ZAITSEVA, T. D., ibid., 1969, 11, 510

- 78 - IONESCU, T.D. y TUDORACHE, G., Bul. Inst. Politeh. "Gheorge Gheorghin", (Bucaresti), 1967, 29, 67
- 79 - KAR, K.R. y SINGH, S., Mikrochim. Acta, 1970, 279
- 80 - VYDRA, F. y GALBA, J., Z. Anal. Chem., 1968, 235, 166
- 81 - CALETKA, R. y ZAITSEVA, T.D., Zh. Analit. Khim., 1970, 25, 82
- 82 - HORSKI, J., Inst. Nucl. Res. (Warsaw), Rept. No. 636 (1965)
- 83 - CALETKA, R., Radiochem. Radioanal. Letters, 1969, 2, 139
- 84 - RODRIGUEZ PARRA, M., URIARTE HUEDA, A. y LOPEZ PEREZ, B., An. Quím., 1968, 64, 83
- 85 - SULCEK, Z., KREMER, J. y DOLEŽAL, J., Collection Czech.-Chem. Commun., 1969, 34, 1720
- 86 - CALETKA, R., Private communication
- 87 - DONALDSON, J.D. y FULLER, M.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 1083
- 88 - DONALDSON, D.J. y FULLER, M.J., Ibid., 1970, 32, 1703
- 89 - DONALDSON, D.J., FULLER, M.J. y PRICE, J.W., Ibid., 1968, 30, 2841
- 90 - HEITNER-WIRGUIN, C. y ALBU-YARON, A., J. Appl. Chem., (London), 1965, 15, 445
- 91 - HEITNER-WIRGUIN, C. y ALBU-YARON, A., J. Inorg. Nucl. -- Chem., 1966, 28, 2379
- 92 - HEITNER-WIRGUIN, C. y ALBU-YARON, A., Belg. Patent 1965, 668, 010
- 93 - KENNEDY, J., PECKETT, J.W. y PERKINS, R., AERE Report No. R 4516 (1964)
- 94 - French Patent 1,446,245 (1966)

- 95 - MAKATOVA, I.N. y MUN, A.I., Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Khim., 1969, 19, 74
 - 96 - PLOTNIKOV, V.I. y GIBOVA, E.G., Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Fiz.-Mat., 1967, 5, 58
 - 97 - PLOTNIKOV, V.I. y KOCHETKOV, V.L., ibid., 1967, 5, 66
 - 98 - PLOTNIKOV, V.I. y KOCHETKOV, V.L., ibid., 1967, 5, 57
 - 99 - RAJAN, K.S. y CASOLO, A.J., U.S. Patent 3,479,266, (1969)
 - 100 - BERGMAN, J.I., ANTHES, D.E. y BRAMAN, R.S., U.S. Patent 3,463,713, (1969)
 - 101 - RAJAN, K.S., HUNTER, J.A., GUILLAM, W.S. y PODALL, H.E., U.S. Office Saline Water Res. Develop. Progr. Repl. No. 328 (1968)
 - 102 - RAJAN, K.S., BOIES, D.B., CASOLO, A.J. y BERGMAN, J.I., Desalination, 1966, 1, 231
 - 103 - PANT, K.M., J. Indian Chem. Soc., 1969, 46, 541
 - 104 - BELLONI-COFFER, J. y PAVLOV, D., J. Chim. Phys., 1965, 62, 458
 - 105 - BRITZ, D. y NANCOLLAS, G.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 3861
 - 106 - NANCOLLAS, G.H. y REID, D.S., ibid., 1969, 31, 213
 - 107 - RUVARAC, A., "Boris Kidrich", Inst. Nucl. Sci. Rept. IBK-560 (1967)
 - 108 - TRUSTANOWSKI, S., J. Chromatog., 1967, 31, 268
 - 109 - NOVIKOV, A.I. y STAROVOIT, I.A., Radiokhimiya, 1969, 11, 339
 - 110 - NOVIKOV, A.I., RUZANKIN, V.I. y DEDOVA, V.S., ibid., 1969, 11, 347
-

- 111 - PLOTNIKOV, V.I. y KOCHETCOV, V.I., *Izv. Akad. Nauk. Kaz. SSR, Ser. Fiz-Mat.*, 1967, 5, 53
- 112 - PLOTNIKOV, V.I., NOVIKOV, V.P. y NOVIKOV, M.M., *ibid.*, - 1967, 5, 90
- 113 - KOSTA, L., RAVNIK, V. y LEVSTEK, M., *Radiochim. Acta*, 1970, 14, 143
- 114 - BIGLIOCCA, C., GIRARDI, F., PAULY, J. y SABBIONI, E., *Anal. Chem.*, 1967, 39, 1634
- 115 - KOZAWA, A., *J. Electrochem. Soc.*, 1959, 106, 552
- 116 - LEONT'EVA, G.V. y VOL'KHIM, V.V., *ibid.*, 1968, 4, 728
- 117 - LADIDZE, N.I., DZHAPARIDZE, D.I. y DZHAPARIDZE, L.N., - *Soobshch. Akad. Nauk. Gruz. SSR*, 53, 585 (1969)
- 118 - GIRARDI, F., PIETRA, R. y SABBIONI, E., *J. Radioanal. Chem.* 1970, 5, 141
- 119 - MELONI, S. y BRANDONE, A., *Radiochim. Acta*, 1968, 10, 97
- 120 - MELONI, S. y BRANDONE, A., *J. Appl. Rad. Isotopes*, 1968, 19, 164
- 121 - TYUTRIMA, A.P., ZHAGIN, B.P. y BAKHUROV, V.G., *At. Energ. (USSR)*, 1965, 18, 487
- 122 - ABE, M., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1969, 42, 2683
- 123 - ABE, M y ITO, T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1967, 40, 1013
- 124 - AUBERTIN, Ch., LEFEBVRE, J., GALAUD, G. y PROSPERT, J., *U.S. Patent* 3,399,030 (1968)
- 125 - GIRARDI, F., PIETRA, R. y SABBIONI, E., *Nat. Bur. Stand. Spec. Publ.*, No. 312, 639 (1969)

- 126 - BAETSLE, L.H. y HUYS, D., Belg. Patent 649,746 (1964)
- 127 - French Patent 1,438,742 (1966)
- 128 - ITO, T. y ABE, M., Denki Kagaku, 1965, 33, 175
- 129 - ITO, T. y ABE, M., Bull. Chem./Soc. Japan, 1961, 34, 1736
- 130 - BRIGEWICH, R.F. y KUZNETSOV, R.A., Radiokhimiya, 1967, 9, 639
- 131 - MATEROVA, E.A., BELINSKAYA, F.A. y MILITSINA, E.A., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater., 1969, 5, 1943
- 132 - BELINSKAYA, F.A., MATEROVA, E.A., SHUVALOVA, O.P., KARHANNOVA, L.A. y BULAEVA, O.I., Ionnyi Obmen, Leningr. Gos. Univ., 1965, 43
- 133 - BAETSLE, L.H., van DEYCK, V., HUYS, D. y GEURY, A., Repl. EUR 2497e (Euratom, Brussels 1965)
- 134 - ITO, T. y ABE, M., Denki Kagaku, 1965, 33, 175
- 135 - SHICHKO, V.A. y BOICHINOVA, E.S., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1968, 41, 526
- 136 - SUKHAREV, Yu.I. y EGOROV, Yu.V., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater., 1969, 5, 2159
- 137 - EGOROV, Yu.V., SUKHAREV, Yu.I., LYUBIMOV, A.S. y KRYLOV, E.I., ibid., 1967, 3, 1210
- 138 - SUKHAREV, Yu.I. y EGOROV, V., ibid, 1968, 4, 996
- 139 - CHIDLEY, B.E., PARKER, F.L. y TALBOT, E.A., AERE Repl. No. R5220 (1966)
- 140 - French Patent 1,486,949 (1967)
- 141 - ABE, M. e ITO, T., Nippon Kagaku Zasshi, 1965, 86, 1259
- 142 - KRAUS, K.A., U.S. Patent 3,332,737 (1967)
- 143 - CLEARFIELD, A., DUAX, W.L., MEDINA, A.S., SMITH, G.D. y THOMAS, J.R., J. Phys. Chem., 1969, 73, 3424

- 144 - CLEARFIELD, A., SMITH, D.G. y HAMMOND, B., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 277
- 145 - TORRACCA, E., CONSTANTINO, U. y MASSUCCI, M.A., J. Chromatog., 1967, 30, 584
- 146 - SANCHEZ BATANERO, P., RODRIGUEZ PONCE, M. y BURRIEL - MARTI, F., Inf. Quím. Anal., 26, 2 (84-95), 1972
- 147 - SINOCHKIN, Yu.D. y PERUMOV, D.A., Soosazhdenie i Adsorbtsiya Radioaktivn. Elementov. Akad. Nauk SSSR, Otd. Obshch. i Tekhn. Khim. 1965, p. 140
- 148 - BRIGEVICH, R.F. y KUZNETSOV, R.A., Vesyn. Leningr. Univ. Fiz. Khim., 1969, 145
- 149 - FEUGA, J.R. y KIKINDAI, T., Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C, 1967, 264, 8
- 150 - POPA, G.R., BAIULESCU, G.H. y MOLDOVEANU, S., Rev. Chim. (Bucharest) 1966, 17, 103
- 151 - KÖNIG, K.H. y HOYER, F., Atompraxis 1965, 11, 275
- 152 - DENISOVA, N.E., BOICHINOVA, E.S. y PEREGODOVA, A., A. Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1966, 39, 1235
- 153 - AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., JOHANSSON, L., NIHLGRAD, B. y NILSSON, L., Acta Chem. Scand., 1964, 18, 707
- 154 - OSIPOVA, N.O. y BOICHINOVA, E.S., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1968, 41, 2186
- 155 - AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., JOHANSSON, L., NIHLGARD, B. y NILSSON, L., ibid., 1964, 18, 1357
- 156 - SANCHEZ BATANERO, P., y BURRIEL MARTI, F., Inf. Quím. Anal., 26, 1, (15-29) 1972
- 157 - KRAUS, K.A., U.S. Patent 3,382,034 (1968)

- 158 - SANCHEZ BATANERO, P. y BURRIEL MARTI, F., Inf. Quím.
Anal. 26, 1 (217-225) 1972
- 159 - RAHMAN, M.K. y HUQ, A.M.S., J. Chromatog., 1970, 53, 613
- 160 - MEDEIROS, L.O., J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 599
- 161 - TAM, T.P., SUN, P. y CHAN, K.-Y., ibid., 1967, 9
- 162 - ALBERTI, G. y CONSTANTINO, U., J. Chromatog., 1970, 50, 482
- 163 - ALBERTI, G. y MASSUCCI, M.A., German Patent 1,942,146
(1970)
- 164 - QURESHI, M. y HUSAIN, W., J. Chem. Soc. A, 1970, 1204
- 165 - SZIRTES, L., ZSINKA, L., ZABORENKO, K.B. e IOFA, B.Z., Ac
ta Chim. Acad. Sci. Hung., 1967, 54, 215
- 166 - PIRET, J., HENRY, J., BALON, G. y BEAUDET, C., Bull. Soc. -
Chim. France, 1965, 3590
- 167 - DOLIQUE, R. y QUENOUN, F., Trav. Soc. Pharm. Montpellier,
1966, 26, 353
- 168 - Neth. Appl. 6,603,607 (1966)
- 169 - Belg. Patent 649,389 (1964)
- 170 - ALBERTI, G. y TORRACCA, E., ibid., 1968, 30, 317
- 171 - MICHEL, E. y WEISS, A., Z. Naturforsch., 13, 1967, 22, 1100
- 172 - ALBERTI, G., CARDINI-GALLI, P., CONSTANTINO, U. y TORRA
CCA, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 571
- 173 - KURBATOV, D.I. y PAVLOVA, S.A., Tr. Inst. Khim., Akad.
Nauk SSSR, Ural, Filial, 1966, No. 10, 73
- 174, - DUBOS, D. y TIKINDAI, T., Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris)
Ser. C, 1970, 270, 1833
- 175 - QURESHI, M. y NABI, S.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32,
2059

- 176 - QURESHI, M. y KUMAR, V., J. Chem. Soc. A, 1970, 1488
- 177 - QURESHI, M. y RATHORE, H. S., ibid., 1969, 2515
- 178 - CZIBOLY, C., ZSINKA, L. y SZIRTES, L., Magy. Kem. Lapja, 1969, 24, 470
- 179 - QURESHI, M. y GUPTA, J. P., J. Chem. Soc. A., 1969, 1755
- 180 - LARSEN, E. M. y CILLEY, W. A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 287
- 181 - TOMOTA, N. y ICHIRO, F., Asahi Garasu Kogyo Gijutsu Shorei-Kai Kenkyu Hokoku, 1968, 14, 563
- 182 - KÖNIG, K. H. y MEYN, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 1519
- 183 - ROCCO, G. G., WEINER, J. R. y CALI, J. P., U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv. AD 611024 (1964)
- 184 - ROCCO, G. G., ibid., AD 610108 (1964)
- 185 - ALBERTI, G., MASSUCCI, M. A. y TORRACCA, E., J. Chromatog. 1967, 30, 579
- 186 - ALBERTI, G., CONSTANTINO, U., Di GREGORIO, F. y TORRACCA, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 3195
- 187 - INOUE, Y., J. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26, 2241
- 188 - SATO, A., INOUE, I. y SUZUKI, S., Bull. Chem. Soc. Japan, 1966, 39, 716
- 189 - SATO, A., INOUE, I. y SUZUKI, S., Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ. Ser. A, Suppl. 1966, 18, 271
- 190 - BEAUDET, C., CRENER, J. y DEMAERE, G., Atompraxis, 1969, 15, 165
- 191 - De BRUYNE, P., J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 346
- 192 - QURESHI, M., KUMAR, R. y RATHORE, H. S., J. Chem. Soc. A, 1970, 272

- 193 - QURESHI, M., RATHORE, H. S. y KUMAR, R., *ibid.*, 1970, 1986
- 194 - ABE, M., KENJO, T. e ITO, T., *Kogyo Kagaku Zasshi*, 1967, 70, 291
- 195 - ABE, M. e ITO, T., *ibid.*, 1967, 70, 440
- 196 - QURESHI, M. y RAWAT, J. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, 30, 305
- 197 - ZSINKA, L., SZIRTES, L. y STENGER, V., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 1970, 4, 257
- 198 - BETTERIDGE, D. y STRADLING, G. N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1967, 29, 2652
- 199 - BITLLES, J. A., U.S. Patent 3,499,537 (1970)
- 200 - PEKAREK, V. y BENEŠOVA, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1964, 26, 1743
- 201 - PEKAREK, V., VESELY, V. y ULLRICH, J., *Bull. Soc. Chim. - France*, 1968, 1844
- 202 - LAKOMKIN, I. G. y ALEKSEEVSKAYA, N. V., *Izv. Akad. Nauk - SSSR, Neorgan. Mater.*, 1965, 1, 1382
- 203 - IMAI, K., WATERI, K e IZAWA, M., *J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo)*, 1968, 5, 485
- 204 - MORACHEVSKII, Yu. V. y ZAITSEV, V. N., *Tr. Komis. po Analit. Khim., Akad. Nauk SSSR, Inst. Geokhim. i Analit. - Khim.*, 1965, 15, 260
- 205 - SALUTSKY, M. L. y DUNSETH, M. G., U.S. Patent 3,155,454, (1964)
- 206 - GOLOSHCHAPOV, M. V., ZHIDKIKH, S. D. y FILATOVA, T. N., - *Izv. Voronezh. Gos. Pedagog. Inst.*, 1966, 55, 8
- 207 - GOLOSHCHAPOV, M. V. y KHODZHIBAEV, S. K., *ibid.*, 1966, 55, 5

- 208 - BOICHINOVA, E.S. y KHARITONOVA, E.V., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad), 1965, 38, 674
- 209 - HEALY, T.V., Radiochim. Acta, 1964, 3, 100
- 210 - KRTIL, J. y CHUKO, M., J. Chromatog., 1967, 27, 460
- 211 - COETZEE, C.J. y ROHWER, E.F.C.H., ibid., 1970, 32, 1711
- 212 - SANCHEZ BATANERO, P., GOMEZ del RIO, I. y BURRIEL MARTI, F., Inf. Quím. Anal., 27, (31-7) 1973
- 213 - SMIT, J. van R., German Patent 1, 210, 416 (1966)
- 214 - da FONSECA, A.J.R., MATOS, M.H.D. y da CRUZ GODINHO, H. M., Rev. Prot. Quím., 1964, 6, 17
- 215 - OLDHAM, G., WARE, A.R. y SYKES, D.J., Talanta 1969, 16, 430
- 216 - MOUNTFORD, K. y OLDHAM, G., Loughborough Univ. Technol. Dept. Chem., Sum. Final Year Stud. Proj. Theses, 1969, 10, 46
- 217 - HEALY, T.V., Radiochim. Acta, 1964, 3, 106
- 218 - CHOUDHURI, D. y Mu KHERJEE, S.K., J. Inorg. Nucl. Chem. 1968, 30, 3091
- 219 - CHOUDHURI, D. y Mu KHERJEE, S.K., ibid., 1970, 32, 1023
- 220 - GOMEZ DEL RIO, I., Tesis Doctoral, 1976, Madrid
- 221 - GORENC, B. y KOSTA, L., Z. Anal. Chem., 1966, 223, 410
- 222 - KOURIM, V., RAIS, J. y MILLION, B., ibid., 1964, 26, 1111
- 223 - KANAMURA, S., KURAKU, H. y KUROTAKE, K., Anal. Chim. - Acta, 1970, 49, 317
- 224 - KAWAMURA, S., KUROTAKE, K. y IZAWA, M., Bull. Chem. Soc Japan, 1969, 42, 3003

- 225 - KOURIM, V. y MILLION, B., Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 30, 2848
- 226 - KOZLOV, A.S. y MIZHIDUN, Yu., Red. Shchelochnye Elem., Sb. Dokl. Vses. Soveshch., 2nd, Novosibirsk 1964 (Pub. 1967), p. 300
- 227 - BEASLY, M.L. y MILLIGAN, W.O., Trans. N.Y. Acad. Sci., 1969, 31, 261
- 228 - KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F., Vestn. Leningrad. Univ. Ser. Fiz. Khim., 1965, 20, 95
- 229 - KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F., Vestn. Leningrad. Univ., Ser. Fiz. Khim., 1966, 21, 139
- 230 - TANANAEV, I.V. y KOROLKOV, A.P., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorgan. Mater., 1965, 1, 607
- 231 - KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F., Vestn. Leningrad. Univ., Ser. Fiz. Khim., 1966, 21, 141
- 232 - COLLIN, P. y WEY, R., Compt. Rend., 1970, 270D, 457
- 233 - GELLINGS, P.J., J. Phys. Chem., 1967, 54, 296
- 234 - VOLKHIM, V.V., KOLESOVA, S.A., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 1967, 40, 342
- 235 - VOLKHIM, V.V., KOLESOVA, S.A. y KALASHNIKOVA, A.F., - Redk. Shchelochnye Elem., Sb. Dokl. Vses. Soveshch., 2nd, Novosibirsk 1964 (Pub. 1967), p. 174
- 236 - KOSHCHEEVA, E.A. y VOLKHIM, V.V., Zh. Neorgan. Khim., 1967, 12, 2760
- 237 - VOLKHIM, V.V. y KOSHCHEEVA, E.A., ibid., 1968, 4, 914

- 238 - PROUT, W.E., RUSSELL, E.R. y GROH, H.J., J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 473
- 239 - TANANAEV, I.V. y KOROLKOV, A.P., Izv. Akad. Nauk. --- SSSR, Neorgan. Mater., 1965, 1, 1577
- 240 - HAHN, R.B. y KLEIN, H.C., Anal. Chem., 1968, 40, 1135
- 241 - KUZNETSOV, V.G., POPOVA, Z.V. y SEIFER, G.B., Zh. Neorgan. Khim., 1970, 15, 2710
- 242 - LIESER, K.A., BASTIAN, J., HECKER, A.B.H. y HILL, W., J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 815
- 243 - KRTIL, J., J. Chromatog., 1965, 20, 354
- 244 - BAETSLE, L.H., Van DEYCK, D. y HUYS, B., ibid., 1965, 27, 683
- 245 - KRTIL, J., Radiochim. Acta, 1967, 7, 30
- 246 - KOURIM, E.V. y KARPOVA, I.F., Vestn. Leningrad. Univ., Ser. Fiz. Khim., 1966, 21, 139
- 247 - KRTIL, J., Sb. Ref. Celostatni Radiochem. Konf., 3rd, Liblice, Czech., 1964, p. 33
- 248 - BASTIAN, J. y LIESER, K.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, 29, 827
- 249 - KRTIL, J., J. Inorg. Nucl. Chem., 1965, 27, 1862
- 250 - KOURIM, V., RAIS, J. y STEJSKAL, J., ibid., 1964, 26, 1761
- 251 - KOURIM, V. y MILLION, B., Collection Czech. Chem. Commun., 1965, 30, 2848
- 252 - RAIS, J. y KOURIM, V., Czech. Patent 117,268 (1966)
- 253 - SCHEIDHAUER, J., VERGNAUD, G. y FLAMANT, A., Commis. -- Energ. At. France, Rap., No. CEA-R-3585 (1968)

- 254 - BERNHAD, H. y LIESER, K.H., Radiochim. Acta, 1969, 11, 155
- 255 - KARPOVA, I.F. y KAZAKOV, E.V., Vestn. Leningrad. Univ., Ser. Fiz.Khim., 1967, 22, 136
- 256 - KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F., ibid., 1967, 22, 151
- 257 - KAZAKOV, E.V. y KARPOVA, I.F., ibid., 1968, 23, 105
- 258 - WATARI, K., IMAI, K. e IZAWA, M., J. Nucl. Sci. Technol (Tokyo) 1968, 5, 309
- 259 - Netherlands, Patent Application, 6, 412, 980 (1965)
- 260 - WATARI, K., IMAI, K. e IZAWA, M., ibid., 1969, 6, 522
- 261 - WATARI, K., IMAI, K. e IZAWA, M., J. Nucl. Sci. Technol. - (Tokyo) 1968, 5, 309
- 262 - KAZAKOV, E.V., MARKOVICH, A.V., KALININSH, K.K. y KARPOVA, I.F., Vestn. Leningrad. Univ., Ser. Fiz.Khim., 1970, - 25.123
- 263 - TI TIEN, H., J. Colloid Interface Sci., 1966, 21, 94
- 264 - CLOOS, P., HERBILLON, A. y ECHEVERRIA, J., Trans., Intern Congr. Soil Sci., 9th, 1968, 2, 733
- 265 - HOJUM KOGYA, K.K., German Patent 1, 223, 816 (1966)
- 266 - GRANQUIST, W.T. y POLLACK, S.S., Am. Mineral., 1967, 52, 212
- 267 - SHERRY, H.S. in "Ion Exchange", vol. 2 (J.A. Marinsky ed.) pp. 89-133 Dekker, N.Y., 1969
- 268 - BRECK, D.W., J. Chem. Educ., 1964, 41, 678
- 269 - MINACHEV, Ch.M., GARANIN, V.I. y ISAKOV, Ya.I., Usp. Khim., 1966, 35, 2151
- 270 - ARGANER, R.J., U.S. Patent 3, 431, 219 (1969)

- 271 - LAMB, E., Nucl. Sci. Eng., 1966, 24, 118
- 272 - MERCER, B.W., AMES, L.L. y TONHILL, C.J., Am. Chem. Soc. Div. Water, Air Waste Chem., Gen. Pap., 1968, 8, 97
- 273 - CARAMAZZA, R., ELIA, V. y DRIOLI, E., Corsi. Semin. Chim. 1968, 50
- 274 - KUZNETSOV, A.M. y KUZNETSOV, V.A., Zh. Neorgan. Khim., 1968, 13, 237
- 275 - TOLMACHEV, A.M., FEDOROV, V.A., PANCHENKOV, G.M. y ZVEVA, N.N., Zh. Fiz. Khim., 1965, 39, 1780
- 276 - MONTEL, G., Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1693
- 277 - TYAGAI, V.A., PETROVA, N.A. y TRESKUNOVA, R.L., Elektrokhimiya, 1968, 4, 179
- 278 - CHELISHCHEV, N.F., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1970, 192, 1127
- 279 - LVOVICH, B.I. y VOLKHIM, V.V., Zh. Neorgan. Khim., 1970, 15, 520
- 280 - EREMENKO, B.V., SIDLYAR, L.H. y USKOVA, E.T., Ionity -- Ionnyi Obmen, Akad. Nauk SSSR, Sb. Statei, 1966, 76
- 281 - VOLKHIN, V.V. y LVOVICH, B.I., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 1967, 40, 988
- 282 - SILL, C.W., Health Physics, 1969, 17, 89
- 283 - WHEATON, R.M. y HATCH, M.J., in "Ion Exchange", vol. 2, Marinsky, J.A., Ed. Marcel Dekker, N.Y., 1969, chap. 6
- 284 - SAMUELSON, O., "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry", John Wiley and Sons, N.Y., 1963
- 285 - DORFNER, K., Ionenaustauscher, vol. 3, de Gruyter, Berlin, 1970

- 286 - INCZEDY, J., Analytical Applications of Ion Exchanges, Pergamon Press, Oxford, 1966
- 287 - WALTON, H.F., Anal. Chem., 46, 39SR (1974)
- 288 - NICKLESS, G. y MARSHALL, G.R., Chromatog. Rev., 6, 154 (1964)
- 289 - KRAUS, K.A. y NELSON, F., Symposium on Ion Exchange and Chromatography in Analytical Chemistry, ASTM Special Technical Publ. No. 195, Philadelphia, 1956
- 290 - FRITZ, J.S. y PIETRZYK, D.J., Talanta, 8, 143 (1961)
- 291 - PIETRZYK, D.J. y KISER, D.L., Anal. Chem., 37, 1578 (1965)
- 292 - PIETRZYK, D.J., Univ. Microfilms, Ann. Arbor, L.C. Card No. Mic 61-469, 1961
- 293 - FARIS, J. y BUCHANAN, R.F., in Progress in Nuclear Energy Ser. 9, vol. 6, Stewart, D.C. and Elion, H.A., Eds. Pergamon Press, Oxford, 1966, 1
- 294 - MOODY, G.J. y THOMAS, J.D.R., Analyst, 93, 557 (1968)
- 295 - MOODY, G.J. y THOMAS, J.D.R., Lab. Pract., 19, 487 (1970)
- 296 - KORKISCH, J., Modern Methods for the Separation of Rare Metal Ions, Pergamon Press, Oxford, 1969
- 297 - MARINSKY, M.J., Ed., Ion Exchange, vol. 1-4, Marcel Dekker N.Y., 1966
- 298 - MARCUS, Y. y KERTES, A.S., Ion Exchange and Solvent extraction of Metal Complexes, John Wiley and Sons, N.Y., 1969
- 299 - GILMER, T.C. y PIETRZYK, D.J., Anal. Chem., 43, 1585, - 1971
- 300 - GAAL, J. y INCZEDY, J., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 76, 113 (1973)

- 301 - GIDDINGS, J.C. y KELLER, R.A., Eds., Advances in Chromatography, vol.1, Marcel Dekker, N.Y., 1965
- 302 - GIDDINGS, J.C., Dynamics of Chromatography, Part.1, - Marcel Dekker, N.Y., 1965
- 303 - HEUMANN, W.R., CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 2, 425 (1971)
- 304 - INCZEDY, J., Rev. Anal. Chem., 1, 157 (1972)
- 305 - SAMSONOV, G.V. y PASECHNIK, V.A., Usp. Kim., 38, 1257 -- (1969), Russ. Chem. Rev., 38, 547 (1969)
- 306 - PIETRZYK, D.J., Talanta, 13, 209 (1966)
- 307 - PIETRZYK, D.J., Talanta, 13, 225 (1966)
- 308 - PIETRZYK, D.J., Talanta, 16, 169 (1969)
- 309 - YURCHENKO, V.S., PAPUKOVA, K.P., KUZNETSOVA, N.N. y MOSEVIEHEV, B.V., Zh. Prikl. Kim. (Leningrad), 46, 2779 - (1973), Chem. Abstr., 80, 125242p (1974)
- 310 - SIMEK, M., Chem. Zvesti, 28, 349 (1974)
- 311 - JONES, J.G. y THOMAS, J.D.R., Talanta, 19, 961 (1972)
- 312 - SMITS, R., van den WINKEL, P., MASSART, D.L., JUILLARD, J. y MOREL, J.P., Anal. Chem., 45, 339 (1973)
- 313 - LIBINSON, G.S., Zh. Fiz. Khim., 48, 189 (1974), Russ. J. Phys. Chem., 48, 109 (1974)
- 314 - KOPRDA, V., J. Radioanal. Chem., 21, 217 (1974)
- 315 - KAMATA, S., Nippon Nagaku Kaishi, p.1342 (1974), Chem. Abstr., 81, 127085j (1974)
- 316 - HEUMANN, V.R. y ROCHON, F.D., Can. J. Chem., 43, 3483, (1965)
- 317 - GREGOR, H.P., HELD, K.M. y BELLIN, J., Anal. Chem., 23, - 620 (1951)

- 318 - KOPYLOVA-VALOVA, V.D., Izv. Vyssh. Ucheb. Zavad. Khim. Khim. Tekhnol, 13, 197 (1970), Chem. Abstr., 73, 38962h - (1970)
- 319 - BONI, K.A. y STROBEL, H.A., Z. Phys. Chem (Frankfurt am Main) 87, 169 (1973)
- 320 - SIMEK, M., Chem. Zvesti, 28, 349 (1974), Chem. Abstr., 81, 176760j (1974)
- 321 - FOJTIK, M. y KOPRDA, V., Chem. Zvesti, 27, 32 (1973), -- Chem. Abstr., 78, 164541p (1973)
- 322 - SIMEK, M., Collect. Czech. Chem. Commun., 38, 2908 (1973)
- 323 - SIMEK, M., Chem. Zvesti, 27, 600 (1973), Chem. Abstr., 80, 125264x (1974)
- 324 - KIM, J.I., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 239 (1975)
- 325 - LASZTITY, A., ALIMARIN, I.P. y BELYAVSKAYA, T.A., Vestn. Mosk. Univ. Khim., 14, 596 (1973), Chem. Abstr., 80, -- 100551a (1974)
- 326 - SATAROBINETS, G.L. y BUT'KO, T.A., Vesti Akad. Nauk. 13, SSR Ser. Khim. Nauk., 70, 27 (1970), Chem. Abstr., 75, 10674k (1971)
- 327 - BUT'KO, T.A. y STAROBINETS, G.L., Vesti Akad. Nauk B, SSR, Ser. Khim. Nauk p. 26 (1969), Chem. Abstr., 72, -- 70962a (1970)
- 328 - GRIESSBACH, R. y NAUMANN, G., Chem. Tech. (Leipzig), 5, 187 (1953)
- 329 - STAROBINETS, G.L. y CHIZHEVKAYA, A.B., Vesti Akad. Nauk B, SSR Ser. Khim. Nauk p. 100 (1970), Chem. Abstr. 74, 45900n (1971)

- 330 - URATA, Y., Mem. Def. Acad. Mat. Phys. Chem. Eng., Yoko-
suka Japan, 13, 399 (1973), Chem. Abstr., 81, 78585m (1974)
- 331 - MARCUS, Y. y NAVEH, J., J. Phys. Chem., 73, 591 (1969)
- 332 - MARCUS, Y. y NAVEH, J., Isr. J. Chem., 10, 899 (1972)
- 333 - SIMEK, M., Collect. Czech. Chem. Commun., 35, 2275 (1970)
- 334 - CASEY, W. J. y PIETRZYK, D. J., Anal. Chem., 45, 1404 (1973)
- 335 - KUDRYAVTSEV, A. A., KRESHKOVA, E. K., KOMAROVA, K. A. y --
YAROVENKO, A. N., Plast. Massy, 69, 65 (1965), Chem. Abstr.
70, 109426q (1969)
- 336 - INCZEDY, J. y PASZTLER, E., Acta Chim. Acad. Sci. Hung.,
56, 9 (1968)
- 337 - INCZEDY, J. y HOGYE, I., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 56,
109 (1968)
- 338 - JENSEN, C. H. y DIAMOND, R. M., J. Phys. Chem., 75, 79 (1971)
- 339 - JENSEN, C. H., PARTRIDGE, A., KENJØ, T., BUCHER, J. y DIA -
MOND, R. M., J. Phys. Chem. 76, 1040 (1972)
- 340 - TIKHOMIROV, I. A., TIKHONOV, G. S. y GOFMAN, E. R., Zh. Fiz.
Khim., 46, 1202 (1972), Russ. J. Phys. Chem., 46, 693 (1972)
- 341 - KRAUS, K. A., PHILLIPS, H. O., CARLSON, T. A. y JOHNSON, J.
S., Second United Nation Conference on Peaceful Uses
of Atomic Energy, vol. 28, p. 1832 United Nations, Gene-
bra, 1958
- 342 - AMPHLETT, C. B., Second International Conference on -
Peaceful Uses of Atomic Energy, vol. 28, p. 271, United
Nations, N. Y., 1958
- 343 - EDGE, R. A., J. Chromatog. 5, 526 (1961)
- 344 - FALCOFF, R., WAY, S. y PICCOT, P., Bull. Soc. Chim. France,
9, 3257 (1967)

- 345 - HARVEY Denod, Introduction à la Physique et la Chimie Nucléaires G.B. (1967)
- 346 - CATHERS, G.I., Conferencia de Ginebra 1955
- 347 - MAECK, W.J., KUSSY, M.E. y REIN, J.E., Anal. Chem., 35, 13, 2086-2090 (1967)
- 348 - FRITZ, J.S. y RETTING, T.A., Institute for Atomic Research and Department of Chemistry, Iowa, Anal. Chem. - Contribution No. 1161 from the Ames Laboratory of the U.S. Atomic Energy Commission, 1562-6 (1962)
- 349 - FRITZ, J.S. y PIETRZYK, D.J., Talahta, 8, 143-162 (1961)
- 350 - KATZIN, L.I. y GEBERT, E., J. Amer. Chem. Soc., 1676 (1953)
- 351 - DAVIES, C.W. y OWEN, B.D.R., J. Chem. Soc., 1676 (1956)
- 352 - TUCK, D.C. y WELCH, G.A., J. Inorg. Nucl. Chem. Abs., 6906g
- 353 - BURSTALL, F.H., FORREST, P.J., KEMBER, N.F. y WELLS, R.A. Ind. Eng. Chem., 45, 1648 (1953)
- 354 - KORKISCH, J., ANTAL, F. y HECHT, F., Z. Analyst. Chem., -- 172, 400 (1960)
- 355 - BERG, E.W. y TRUEMPER, J.T., Analyst. Chem., 172, 400 - (1960)
- 356 - KOJIMA, M., Japan Analyst, 6, 369 (1957)
- 357 - KOJIMA, M., Japan Analyst, 7, 177 (1958)
- 358 - YOSHINO, Y. y KURIMURA, Y., Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 563 (1958)
- 359 - KRAUS, K.A. y NELSON, F., Symposium on Ion Exchange - and Chromatography in Analytical Chemistry ASTM - Special Technical. Pub. No. 195, American Society for Testing Material, Phil., p. 27-57 (1958)

- 360 - KRAUS, K.A. y NELSON, F., Proceeding, Intern. Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, 7, 113, 131, United Nations (1956)
- 361 - GRIGORESCU SABAU, C. y SPIRIDON, S., (Inst. Fiz. At. Bucharest) Acad. Rep. Populare Romine, Studii Cercetari Chim., 10, 235-42 (1962), cf CA 57, 4100a
- 362 - WILKENS, D.H. y SMITH, G.E., Talanta 8, 138 (1961)
- 363 - IONESCU, S., NEGOESCU, I. y GAININ, I., Proc. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 20, - 123 (1958)
- 364 - VAN ERKENLENS, P.C., Anal. Chim. Acta, 25, 42 (1961)
- 365 - SZIRTES, L. y ZSINKA, L., Magy. Chem. Lapja, 21, 465, 1966
- 366 - TIKAVYI, V.F. y TSUKOROVA, L.I., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan Mater, 1, 108, 1965
- 367 - PROSPERT, J., Comm. Energie At. (France), Rappt. CEA-R 2835 (1966)
- 368 - SHARYGIN, L.M., POSPELOV, A.A. y CHUKHLANTSEV, V.G., Radiokhimiya, 11, 568, 1969
- 369 - SHARYGIN, L.M., POSPELOV, A.A. y CHUKHLANTSEV, V.G., ibid., 7, 744, 1965
- 370 - SABEL'EVA, V.I. y MINAEV, V.A., Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., No. 43, 82, 1963
- 371 - NANCOLLAS, G.H. y PEKAREK, V., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1409, 1965
- 372 - AHRLAND, S., OSKARSSON, A. y NIKLASSON, A., ibid., 32, - 2069, 1970

- 373 - PIRET, J., British Patent 1,070,932 (1967)
- 374 - STYNES, J.A. y CLEARFIELD, A., U.S. Patent 3,416,884, (1968)
- 375 - CLEARFIELD, A. y STYNES, J.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 26,117 (1964)
- 376 - ALBERTI, G. y TORRACCA, E., ibid., 30,317 (1968)
- 377 - GARBAUSKAS, G. y SHAMAEV, V.I., Zh. Neorgan. Khim., 15, 33 (1970)
- 378 - CLEARFIELD, A. y SMITH, S.D., J. Colloid. Interface - Sci., 28,325 (1968)
- 379 - VESELY, V., PEKAREK, V. y RUVARAC, A., Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1834
- 380 - HORWITZ, E.P., J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 1469
- 381 - BLUMENTHAL, W., "The Chemical Behaviours of Zirconium", p.128, Van Nostrand, Princeton (1958)
- 382 - JOHNSON, S. y KRAUS, K.A., J. Am. Chem. Soc., 78, 3937, (1956)
- 383 - BLUMENTHAL, W.B., Industr. Engng. Chem., 46, 528 (1954)
- 384 - BAETSLE, L. y PELSMAEKERS, J., J. Inorg. and Nucl. Chem., 21, 124-132 (1961)
- 385 - BALANDIN, A.A., KUKINA, A.I., LYGIN, V.I. y MALEMBERG, N. E., Teor. Eksp. Khim., 1967, 3, 561
- 386 - MOUNIER, F. y WINAND, L., Bull. Soc. Chim. France, 1968, 1829
- 387 - ALBERTI, G., TORRACCA, E. y CONTE, A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, 28, 607
- 388 - ALBERTI, G., CONTE, A. y TORRACCA, E., ibid., 1966, 28, 225

- 389 - VESELY, V., PEKAREK, V. y URBANEC, Z., 5th Radiochemical Conference, Zvikov-Castle, Czechoslovakia, 1969
- 390 - AHRLAND, S., ALBERTSSON, J., ALNAS, A., HEMMINGSSON, S. y KULLBERG, L., Acta Chem. Scand., 1967, 21, 195
- 391 - TIKAVYI, V.F. y ZHUKOVA, A.S., Geterogennye Reaktsii i Reakts. Sposobnost (Minsk. Vyssb. Skola) Sb., 1964, 71
- 392 - VESELY, V., RUVARAC, A. y SEDLAKOVA, L., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 1101
- 393 - RUVARAC, A., Thesis, University of Belgrado, 1970
- 394 - KOMAROV, V.D. y TIKAVYI, V.F., Vesti Akad. Navuk Belomorsk. SSR, Ser. Khim. Navuk, 1968, 19
- 395 - ALBERTI, G. y GALLI, P., J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, - 28, 658
- 396 - AHRLAND, S. y ALBERTSSON, J., Acta Chem. Scand., 1964, 18, 1861
- 397 - JADHAV, A.V., RAO, Ch.L. y SHAHANI, C.J., Proc. Nucl. - Radiat. Chem. Symp., 3rd 1967, 436 (Bombay, India)
- 398 - HONT, M.D. y BAESTLE, L.H., Mededel. Koninkl. Vlaann. Acad. Wetenschap., Belg., Kl. Wetenschap, 1965, 27, 31
- 399 - TIKAVYI, V.J. y KOMAROV, V.D., Vesti Acad. Navuk Belarusk. SSR, Ser. Khim. Navuk, 1968, 41
- 400 - OLLIVIER, J.Y. y KIKINDAI, T., Compt. Rend. Acad. Sci. (Paris), Ser. C 1966, 262, 175
- 401 - TORRACCA, L., J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 1189
- 402 - CLEARFIELD, A. y MEDINA, A.S., ibid., 1970, 32, 2775
- 403 - HARVIE, S.J. y NANCOLLAS, G.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, 30, 273

- 404 - HARVEI, S.J. y NANCOLLAS, G.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 1970, 32, 3943
- 405 - SASEL'EVA, V.I. y KHLOBYSTINA, E.B., Tr. Mosk. Khim. Tekhnol. Inst., 1963, No. 43, 89
- 406 - PEKAREK, V. y VESELY, V., Proc. Nucl. Fuel Reprocessing Comecon Conf., Karlovy Vary, 1968, p-165
- 407 - PEKAREK, V. y MARYŠKA, S., Collection Czech. Chem. Commun., 1968, 33, 1612
- 408 - TSITOVICH, I.K. y TORPUDZHIYAN, M.K., Zh. Prikl. Khim. (Leningrad) 1967, 40, 1997
- 409 - RUVARAC, A., Bull. Boris Kidrich Inst. Nucl. Sci., 1969, 20, 33
- 410 - NANCOLLAS, G.H. y TILAK, B.V.K.S.R.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, 3643
- 411 - WIEDENHEFT, Ch.J., ibid., 1969, 31, 1859
- 412 - LEDERER, M. y OSSICINI, E., J. Chromatog. 1966, 22, 200
- 413 - AKATSU, E., ONO, R., TSUCUECHI, K. y UCHIYAMA, H., J. Nucl. Sci., Technol (Tokyo), 1965, 2, 141
- 414 - ALBERTSSON, J., Acta Chem. Scand., 1966, 20, 1689
- 415 - RUVARAC, A. y TOLIC, A., "Boris Kidrich" Inst. Nucl. Sci. Rept. IBK-452 (1966)
- 416 - AHRLAND, S. y HOLMBERG, K.E., Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 3rd, Geneva, 1964, 10, 571
- 417 - ALBERTI, G., (Inst. Chim. generale inorg. Rome), Ricerca Sci. 30, 2139-41 (1960)
- 418 - LAKOMKIN, I.G. y AEKSEEV-SKAYA, N.V., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan. Mater. 1(8) 1382-5 (1965)

- 419 - TIKAVYI, V.F. y GLUKHOVA, N.P., Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorgan Mater. 1(8) 1386-9 (1965)
- 420 - CLEARFIELD, A. y HUNTER, R.A., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, p.1085-89 (1976)
- 421 - CLEARFIELD, A. y KALNINS, J.M., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, p.849-852 (1976)
- 422 - MAREI, S.A., ALY, H.F. y ZAKAREIA, N., (Nucl. Chem. Dep. U.A.R/ At. Energy Establ., Cairo, U.A.R.) Frezenius' Z Anal. Chem. 258 (4), 258-3 Eng.
- 423 - SANCHEZ BATANERO, P., LEDESMA LORENZO, C. y BURRIEL MARTI, F., Inf. Quím. Anal., 27 (3) p-101-109
- 424 - SANCHEZ BATANERO, P., LEDESMA LORENZO, C. y BURRIEL MARTI, F., Inf. Quím. Anal., 25 (5) p-167-178
- 425 - SANCHEZ BATANERO, P., MILLAN NUÑEZ-CORTES, M.P. y BURRIEL MARTI, F., Inf. Quím. Anal., vol. XXVIII, p-139-143 (1974)
- 426 - SANCHEZ BATANERO, P. y CRESPO GARCIA, R., Inf. Quím. Anal., vol. XXX(3) p.136-140
- 427 - DEBYE, P. y HÜCKEL, E., Physik Z., 24, 185, 334, 1923
- 428 - LEWIS, G.W. y RANDALL, M., J. Am. Chem. Soc., 45, 1112, 1921
- 429 - GOMEZ DEL RIO, I., Tesis Doctoral, Madrid (1976)
- 430 - GLASSTONE, S., "Termodinámica para Químicos", p.509, ed. Aguilar, Madrid, 1960
- 431 - AYRES, G.H., "Análisis Químico Cuantitativo", ed. Castillo, 1970
- 432 - BAUMAN, W.C., Ind. Eng. Chem., 38, 46 (1946)

- 433 - BAUMAN, W.C., SKIDMORE, J.R. y OSMUN, R.H., Ind. Eneq. Chem., 40, 1350 (1948)
- 434 - BAUMAN, W.C., "Ion Exchange", F.E. Nachod. (ed.), p. 45, Academia Press, Inc., N.Y., 1949
- 435 - FISHER, S. y KUNIN, R., J. Phys. Chem. 60, 1030 (1956)
- 436 - GREGOR, H.P. y BREGMAN, J.I., J. Am. Chem. Soc., 70, - 2370 (1948)
- 437 - GREGOR, H.P., BELLE, J. y MARCUS, R.A., J. Am. Chem. - Soc., 76, 1984 (1954)
- 438 - GREGOR, H.P., LUTTINGER, L.B. y LOEBL, E.M., J. Phys. - Chem., 59, 366 (1955)
- 439 - GREGOR, H.P., HAMILTON, M.J., BECHER, J. y BERNSTEIN, F., J. Phys. Chem., 59, 874 (1955)
- 440 - GRIESSBACH, R., Ver. deut. Chemiker., Beih., 31, 1 (1939), Augew. Chem., 52, 215 (1939)
- 441 - GRIESSBACH, R., "Austauschadsorption in Theorie und Praxis", p. 245-250, 270-3, 395-8, Akademik-Verlg, G.m.b. H., Berlín, 1956
- 442 - HALE, D.K. y REICHEMBERG, D., Discussions Faraday Soc., 7, 79 (1949)
- 443 - JENNY, H., Kolloid Beih., 23, 428 (1926)
- 444 - WIEGNER, G., J. Landwirtsch., 60, 111, 197 (1912)
- 445 - WIEGNER, G. y JENNY, H., Kolloid Z., 42, 268 (1927)
- 446 - VAGELER, P. y WOLTERS DORF, J., Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde, A 15, 329 (1930), A 16, 184 (1930)

- 447 - ROTHMUND, V. y KORNFELD, G., Z. Anorg. Allgem. Chem.,
103, 129 (1918), 108, 215 (1919)
- 448 - HÜCKEL, E., Physik, Z., 26, 93, 1925
- 449 - BRONSTED, E., J. Am. Chem. Soc., 44, 938, 1922
- 450 - HARNED, H.S. y OWENS, B.B., "The Physical Chemistry of
Electrolitic Solutions". Reinold Publishing Corporat
tion, 1958
- 451 - TREMILLON, B., "Les separations par les resines échang
geuses d'ions", Gauthier-Villars, Paris, 1965
- 452 - NYQUIST, R.A. y KAGEL, R.O., "Infrared Spectra of --
Inorganic Compounds", Academic Press, 1971
- 453 - RINGBON, A., "Complexation in Analytical Chemistry",
p. 318 y 324